



FACULTAD DE FÍSICA
Departamento de Física de la Materia Condensada
Grupo de Nanomateriales y Materia Blanda

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LAS PROPIEDADES MICELARES DE SALES CUATERNARIAS DE AMONIO EN DISOLUCIÓN ACUOSA

Juan José Galán Díaz
Santiago de Compostela, 2008

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
FACULTAD DE FÍSICA
Departamento de Física de la Materia Condensada
Grupo de Nanomateriales y Materia Blanda



**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LAS
PROPIEDADES MICELARES DE SALES
CUATERNARIAS DE AMONIO EN DISOLUCIÓN
ACUOSA**

Santiago de Compostela, febrero 2008

Fdo. Juan José Galán Díaz

— |

| —

— |

| —



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Departamento de Física de la
Materia Condensada

Facultad de Física
15782 Santiago de Compostela
Tel. 981 563 100, ext. 14053. Fax 981 520676
ESPAÑA

D. Julio R. Rodríguez González, Profesor Titular del Departamento de Física de
la Materia Condensada de la Facultad de Física de la Universidad de Santiago de
Compostela y D. José Luis del Castillo Fondevila, Doctor en Física por la Universidad
de Santiago de Compostela

AUTORIZAN

al Licenciado en Física D. Juan José Galán Díaz a presentar la memoria titulada

**"Influencia de la Temperatura en las Propiedades Micelares de Sales Cuatemarias
de Amonio en disolución acuosa"**, realizada bajo nuestra dirección en el Departamento
de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Física de la Universidad de
Santiago de Compostela, para optar al grado de Doctor en Física.

Santiago de Compostela, 3 de diciembre de 2007

do. Julio R. Rodríguez González

Fdo. José Luis del Castillo Fondevila

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que de alguna manera han estado involucradas en este trabajo.

En primer lugar a los directores de esta tesis, Dr. Julio R. Rodríguez y Dr. José Luis del Castillo, por su dedicación y paciencia. Sus continuas sugerencias han constituido para mí, un acicate especial.

Me gustaría recordar también al Dr. Czapkiewicz, fallecido hace dos años, con quien he mantenido una fecunda colaboración tanto en el plano profesional como en el personal.

Asimismo, debo dar las gracias al Dr. Víctor Mosquera Tallón por haberme cedido parte del equipamiento experimental necesario para realizar algunas de las medidas contenidas en la presente memoria.

Mucho tiempo he compartido en el laboratorio con el Dr. Alfredo Rodríguez Pérez, lo que ha hecho que se cree entre nosotros un lazo de autentica amistad. Sus conjeturas, acotaciones y consejos se han convertido en algo valioso para mí, por lo que quiero dejar constancia de ello en este momento.

Finalmente, aunque ellos ya lo saben, quiero agradecer a mi familia; mi mujer, Nuria; mis hijas, Alicia, Marta y Claudia por su constante apoyo moral aun en los momentos más difíciles. Y por supuesto agradecimiento infinito, a mis padres; Manuel y Elena porque sin ellos nunca hubiese conseguido nada.



ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción

1.1 Retrospectiva histórica.....	1
1.2. Clasificación de los sistemas coloidales.....	3
1.3. Tipos de sistemas coloidales.....	6
1.3.1 Polímeros.....	6
1.3.2 Tensioactivos.....	8
1.3.3 Emulsiones y microemulsiones.....	12
1.4 Bibliografía.....	15

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

2.1 Introducción.....	17
2.2 El agua.....	18
2.2.1. Molecula del agua. Enlace de hidrógeno.....	19
2.3 Concentración micelar crítica (cmc).....	21
2.3.1 Factores que influyen en la cmc.....	23
2.4 Termodinámica del proceso de micelización.....	26
2.4.1 Teorías clásicas de la formación de la micela.....	27
2.5. Geometría molecular y asociación de coloides.....	32
2.6 Grado de ionización: formula de Evans.....	35
2.7 Solubilización de alcoholes. Teoría de Motomura.....	36
2.8. Bibliografía.....	43

Capítulo 3: Técnicas experimentales y materiales

3.1 Técnicas.....	45
3.1.1 Conductivimetría.....	45
3.1.2 Densimetría.....	50
3.1.3 Velocidad del sonido.....	54
3.2. Tensioactivos utilizados.....	58
3.3 Bibliografía.....	63

Capítulo 4: Conductividad en compuestos de alquilpiridinio

4.1 Bromuros de alquilpiridinio.....	65
4.1.1 Bromuro de dodecilpiridinio (C12PBr).....	65
4.1.2 Bromuro de tetradecilpiridinio (C14PBr).....	70
4.1.3 Bromuro de pentadecilpiridinio (C15PBr).....	72
4.1.4 Bromuro de hexadecilpiridinio (C16PBr).....	77
4.2 Cloruros de alquilpiridinio.....	79
4.2.1 Cloruro de dodecilpiridinio (C12PCl).....	79
4.2.2 Cloruro de tetradecilpiridinio (C14PCl).....	82
4.2.2 Cloruro de hexadecilpiridinio (C16PCl).....	84
4.3 Tiocianato de dodecilpiridinio (C12PCNS).....	86
4.4 Epílogo.....	89
4.5 Bibliografía.....	96

Capítulo 5: Densidad en los compuestos de alquilpiridinio

5.1 Bromuros de alquilpiridinio.....	99
5.1.1 Bromuro de dodecilpiridinio (C12PBr).....	99
5.1.2 Bromuro de tetradecilpiridinio (C14PBr).....	103
5.1.3 Bromuro de pentadecilpiridinio (C15PBr).....	105

5.1.4 Bromuro de hexadecilpiridinio (C16PBr).....	106
5.2 Cloruros de alquilpiridinio.....	108
5.2.1 Cloruro de dodecilpiridinio (C12PBr).....	108
5.2.2 Cloruro de tetradecilpiridinio (C14PBr).....	110
5.2.3 Cloruro de hexadecilpiridinio (C16PBr).....	111
5.3. Sumario.....	120
5.4. Bibliografía.....	125

Capítulo 6: Velocidad del sonido y compresibilidad adiabática en los compuestos de alquilpiridinio

6.1 Introducción.....	127
6.2. Velocidad del sonido.....	128
6.2.1 Bromuros de alquilpiridinio.....	128
6.2.1.1 Bromuro de dodecilpiridinio (C12PBr).....	128
6.2.1.2 Bromuro de tetradecilpiridinio (C14PBr).....	131
6.2.1.3. Bromuro de pentadecilpiridinio (C15PBr).....	132
6.2.1.4. Bromuro de hexadecilpiridinio (C16PBr).....	135
6.2.2. Cloruros de alquilpiridinio.....	136
6.2.2.1. Cloruro de dodecilpiridinio (C12PBr).....	136
6.2.2.2. Cloruro de tetradecilpiridinio (C14PBr).....	138
6.2.2.3. Cloruro de hexadecilpiridinio (C16PBr).....	140
6.3. Compresibilidad adiabática.....	141
6.3.1. Bromuros de alquilpiridinio.....	142
6.3.1.1. Bromuro de dodecilpiridinio (C12PBr).....	142
6.3.1.2 Bromuro de tetradecilpiridinio (C14PBr).....	146
6.3.1.3 Bromuro de pentadecilpiridinio (C15PBr).....	148
6.3.2 Cloruros de alquilpiridinio.....	150
6.3.2.1 Cloruro de dodecilpiridinio (C12PBr).....	150
6.3.2.2 Cloruro de tetradecilpiridinio (C14PBr).....	151
6.3.2.3 Cloruro de hexadecilpiridinio (C16PBr).....	153
6.4. Conclusión.....	154
6.5 Bibliografía.....	160

Capítulo 7: Termodinámica de los compuestos de alquilpiridinio

7.1 Bromuros de alquilpiridinio.....	161
7.2 Cloruros de alquilpiridinio.....	167
7.3 Tiocianato de dodecilpiridinio.....	170
7.4 Epílogo.....	171
7.5 Bibliografía.....	179

Capítulo 8: Solubilización de alcoholes

8.1 Introducción.....	181
8.2 Sistema C12PCl + Agua + Butanol.....	183
8.3 Sistema C12PCl + Agua + Pentanol.....	189
8.4 Sistema C12pcl + Agua + Hexanol.....	192
8.5 Epílogo.....	194
8.6 Bibliografía.....	197

Capítulo 9: Miscélanes

Introducción:.....	197
9.1 Bromuro de dodecilo dimetiletil amonio (C12DEABr).....	197
9.1.1 Estudio del sistema mediante medidas de conductividad.....	197
9.1.2 Estudio del sistema mediante medidas de densidad.....	203
9.1.3 Estudio del sistema mediante medidas de velocidad del sonido.....	210
9.1.4 Estudio del sistema mediante la compresibilidad.....	214
9.2 Bromuro de dodecilo dimetiletil amonio (C12DEABr) + Agua + Butanol.....	217
9.2.1 Introducción.....	217
9.2.2 Desarrollo experimental.....	217
9.2.3 Conclusiones.....	223
9.3 Nitrato de tetradeciltrimetilamonio (C14TNO ₃).....	224
9.3.1 Introducción.....	224
9.3.2 Estudio del sistema mediante datos de densidad.....	224
9.3.3 Estudio del sistema mediante datos de velocidad del sonido.....	229

9.4 Bibliografía.....	232
Conclusiones.....	235
Apendice 1:	
A1.1 Volumen molar aparente en sistemas binarios.....	241
A1.2 Expresiones que relacionan la densidad y concentración en sistemas multicomponentes.....	242
A.1.2.1 Aplicación a sistemas micelares.....	245
Apendice 2	
A2.1 Compresibilidad-concentración en sistemas multicomponentes.....	249
A2.1.1 Aplicación a sistemas micelares.....	251
A2.1.2 Compresibilidad adiabática molar aparente.....	253
A2.2 Velocidad del sonido-concentración en sistemas multicomponentes.....	254
A2.2.1 Aplicación a sistemas micelares.....	257



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 RETROSPECTIVA HISTÓRICA

Aunque el uso de sistemas coloidales fue conocido desde tiempos remotos, como así lo prueban las pinturas rupestres halladas en cuevas, tales como las de Altamira, no fue hasta 1845 cuando Francesco Selmi [1-3] establece las primeras propiedades de estas sustancias.

A pesar de ello, la literatura científica opta de manera casi unánime en considerar a Thomas Graham como el padre de esta disciplina. En su trabajo de 1861, “Liquid Diffusion Applied to Analysis”, distinguió dos tipos de solutos; aquellos que se difunden con rapidez, a los que llamó cristaloides y a los que lo hacen de forma lenta, denominando a estos últimos, coloides. Los primeros se obtenían en forma cristalina mientras que los segundos presentaban una forma amorfa y gelatinosa; es precisamente de ahí de donde toman su nombre: KOLLA (κόλλα) en griego significa cola.

Capítulo 1: Introducción

Debe señalarse que esta clasificación fue abandonada, ya que sustancias consideradas en un principio como coloide, pudieron ser obtenidas en forma cristalizada; la albúmina del huevo constituye un ejemplo de ello. Así mismo formas cristalizadas fueron convertidas en forma amorfa, tal es el caso del cloruro de sodio que bajo la acción de determinados disolventes se convierte en estructura gelatinosa. Incluso el hielo puede ser obtenido como coloide enfriando el agua por debajo de su punto de congelación en diversos líquidos.

Debido a que algunos sistemas pueden ser coloides o cristaloides, en determinadas condiciones de presión y temperatura o bajo la acción de determinados disolventes, algunos autores prefieren hablar de ESTADO COLOIDAL.

A pesar de su inaugural impulso, la ciencia de los coloides estuvo largo tiempo aletargada cumpliendo únicamente objetivos meramente descriptivos. Pero a mediados del presente siglo, debido fundamentalmente a los trabajos de Mc Bain [4] sobre jabones y detergentes y, como no, a la comprensión más profunda de los principios fundamentales de la Química y Física en este campo, la ciencia coloidal ha cobrado un nuevo ímpetu siendo muchos de sus resultados interpretables sobre unas bases teóricas bien asentadas.

Los aspectos más importantes, y por tanto, objeto de investigación prioritaria; se centran en el tamaño y la forma de las partículas que constituyen la disolución coloidal, las propiedades superficiales (en las que se incluyen las eléctricas), las interacciones partícula-partícula y las interacciones partícula-disolvente.

Respecto del tamaño, hemos de señalar, que en los sistemas coloidales las partículas tienen dimensiones entre 20\AA y $0.1\mu\text{m}$, aunque estos límites son arbitrarios. A lo que a la forma atañe, el modelo más simple es el de una esfera, aunque existen partículas de diversa geometría, como veremos más adelante.

Los sistemas coloidales abarcan un amplio abanico de aplicaciones que se extiende desde la fabricación de papel, plásticos, detergentes y medicamentos hasta la extracción de aceites naturales, procesos relacionados con la industria del petróleo, producción de aerosoles y desarrollo de productos para la agricultura (pesticidas e

Capítulo 1: Introducción

insecticidas). Un estudio minucioso sobre el contenido de aplicaciones de este campo se encuentra detallado y bien documentado en un artículo de Umbach [5].

1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS COLOIDALES

Debido al tamaño de las partículas coloidales, existen separaciones bien definidas entre estas y el medio en que se hallan dispersas. Puede considerarse, entonces el sistema coloidal como un sistema bifásico. En la nomenclatura habitual, a la partícula se le denomina fase dispersa y medio de dispersión al disolvente.

Los dos tipos más importantes de dispersiones coloidales son los soles y las emulsiones. El término sol se utiliza para distinguir las suspensiones coloidales de las macroscópicas, aunque, desde luego no existe un límite claro de separación. Cuando el medio es acuoso, generalmente se utiliza el nombre de hidrosol [6]. La tabla 1.1 nos muestra los distintos tipos de sistemas coloidales.

<u>FASE DISPERSA</u>	<u>MEDIO DISPERSIVO</u>	<u>NOMBRE</u>	<u>EJEMPLOS</u>
SÓLIDO	SÓLIDO	DISPERSIÓN SÓLIDA	ORO EN CRISTAL
SÓLIDO	LÍQUIDO	SOLES O ESPUMAS COLOIDALES	COLOIDES INORGÁNICOS
SÓLIDO	GAS	AEROSOL DE PARTÍCULAS SÓLIDAS	HUMO INDUSTRIAL
LÍQUIDO	SÓLIDO	EMULSIÓN SÓLIDA	ASFALTO
LÍQUIDO	LÍQUIDO	EMULSIONES	MAYONESA
LÍQUIDO	GAS	AEROSOL DE PARTÍCULAS LÍQUIDAS	NIEBLA
GAS	SÓLIDO	ESPUMA SÓLIDA	PLÁSTICOS
GAS	LÍQUIDO	ESPUMA	ESPUMA

Tabla 1.1 Tipos de sistemas coloidales

Atendiendo al grado de afinidad de la fase dispersa con el disolvente, podemos distinguir entre sistemas liófilos o liofílicos y liófilos o liofóbicos. Como en la mayoría

Capítulo 1: Introducción

de las dicotomías, estudios posteriores han revelado que una multitud de sustancias que se comportan de manera intermedia. Sin embargo resulta aún útil utilizar estos dos arquetipos, en la tabla 1.2 se registran las características más importantes de ambos sistemas.

<u>LIOFÍLICOS</u>	<u>LIOFÓBICOS</u>
Son normalmente estables a altas concentraciones de la fase dispersa	Son estables sólo a bajas concentraciones de la fase dispersa
No se ven afectadas por la adición de pequeñas cantidades de electrolito	Son fácilmente precipitables por electrolitos
Estabilizan mediante prolongadas diálisis ⁽¹⁾	No estabilizan mediante prolongadas diálisis
El residuo después del secado absorberá el medio dispersivo espontáneamente	El residuo está irreversiblemente coagulado.
La coagulación proporciona un gel	La coagulación proporciona gránulos bien definidos
La tensión superficial es generalmente más baja que la tensión superficial del medio dispersivo	La tensión superficial no se ve afectada
La viscosidad es usualmente más alta que la del medio dispersivo	La viscosidad es sólo alterada de manera leve

- (1) El empleo de membranas para separar partículas de dimensiones coloidales se denomina diálisis. La diálisis depende del tamaño del poro de la membrana y la repulsión eléctrica entre la membrana y partícula cuando ambas tienen la misma carga.

Tabla 1.2 Características fundamentales de los sistemas liófilos y liófilos.

Algunos autores utilizan, la clasificación de sistemas reversibles y sistemas irreversibles. Esta terminología expresa más claramente la distinción real entre unos sistemas y otros, ya que la última prueba para saber si un sistema es liofílico es determinar si el proceso de dispersión se produce espontáneamente cuando añadimos disolvente al coloide.

Capítulo 1: Introducción

Como queda dicho, existe una amplia panoplia de sistemas que están entre esos dos extremos. Así la motmorillonita se dispersa espontáneamente en agua si su carga negativa es neutralizada por cationes Li^+ , fuertemente hidratados, pero no si el catión es pobremente hidratado como el Cs^+ , o altamente cargado como el Ca^{2+} .

A veces, las partículas que tienen una superficie liofílica, resultan cubiertas por una capa de disolvente, del espesor de una o varias moléculas, fuertemente unida y que debe tratarse como parte de la partícula. Este fenómeno se conoce con el nombre de solvatación. En caso de que el disolvente sea el agua este proceso se conoce como hidratación. Algunas veces, la totalidad del disolvente es atrapado en los confines de los agregados formados por las partículas y el sistema toma la forma de un sólido que se denomina gel.

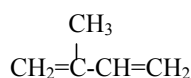
Los sistemas coloidales son, en general, polidispersos, es decir, las partículas en una muestra determinada tienen tamaños y formas diferentes, por lo que se hace extremadamente difícil determinar la distribución de masas moleculares o tamaños de partículas, haciéndose preciso, por ende, aceptar métodos experimentales que den valores promedio de estas magnitudes. Así distinguimos masa molecular promedio en número definida por $M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$, donde n_i es el número de moléculas de masa molecular M_i y masa molecular promedio en peso, dada por la expresión $M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$, donde w_i es el peso de las moléculas de masa molecular M_i . En cualquier sistema polidisperso, $M_w > M_n$, en el caso de un sistema monodisperso ambos promedios serán iguales. El cociente $\frac{M_w}{M_n}$ refleja una medida del grado de polidispersión del sistema.

1.3 TIPOS DE SISTEMAS COLOIDALES

Hasta ahora hemos trazado un horizonte general en donde se describían los sistemas coloidales y se mostraban algunas de sus características más relevantes, pero sería quedarse en la periferia de este campo sino se incluyese algunas muestras, que bien por su singularidad o importancia, merecen una disquisición más detallada, pudiendo además formar una variedad de estructuras [7].

1.3.1 POLÍMEROS

Algunas sustancias pueden ser descompuestas en tipos más sencillos de moléculas, por ejemplo, la goma y el látex están constituidas por miles de unidades de isopreno, una molécula compuesta por cinco átomos de carbono y ocho átomos de hidrógeno, dispuestos de la siguiente manera:



La diferencia entre la goma y el látex estriba únicamente en la forma de anidarse los isoprenos. En la goma se unen formando espirales, lo que hace que la goma pueda ser distendida. Sin embargo en el caso del látex los isoprenos están en forma de cadenas cuasi-rectas y por tanto menos elongables. El término general para estos compuestos fue dado en 1830 por Berzelius, denominando a la unidad básica monomero (una parte) y al conjunto polímero [8].

Los polímeros tienen propiedades físicas y químicas muy distintas de las que poseen los cuerpos formados por moléculas sencillas. Entre ellas podemos destacar su inercia química que los hace inatacables por ácidos, bases y por los agentes atmosféricos, su elevada resistencia mecánica, que los hace resistentes a la rotura y al desgaste, su elevado poder dieléctrico, su elasticidad, su fácil tinte, su baja densidad y fácil obtención a bajas temperaturas, permitiendo su producción a gran escala.

Se pueden definir tres grandes grupos de polímeros:

Capítulo 1: Introducción

Homopolímeros: formados por un monomero que se repite a lo largo de la cadena

Copolímeros: formados por dos o más homopolímeros unidos mediante enlaces covalentes

Heteropolímeros: formados por diferentes tipos de monomeros unidos de manera irregular.

La figura 1.1 muestra los distintos tipos de homopolímeros, lineales, ramificados y en red [9].

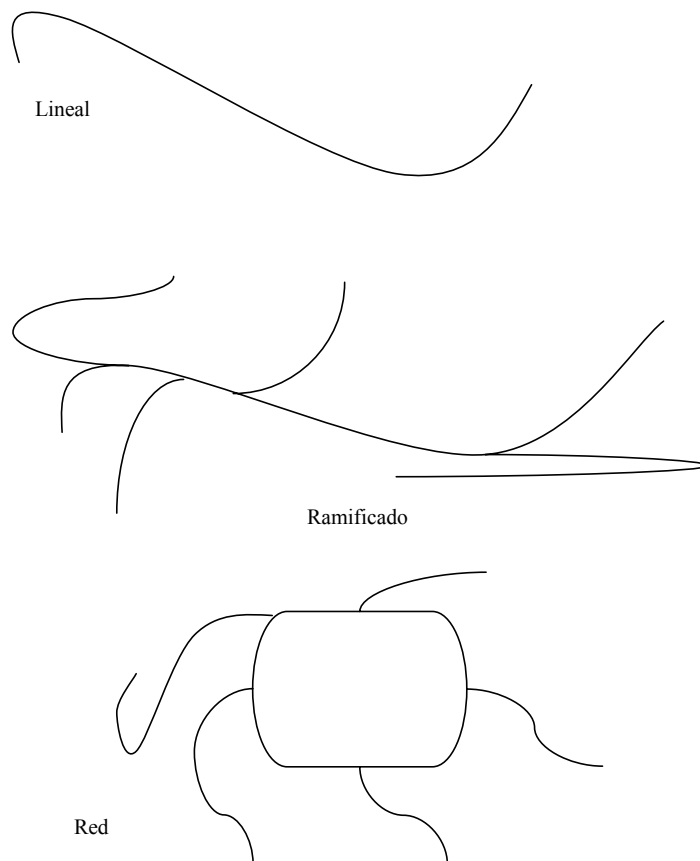


Fig 1.1 Diferentes estructuras de polimeros: lineal, ramificado y red.

Capítulo 1: Introducción

Atendiendo a su origen los polímeros pueden ser divididos en biopolímeros o polímeros sintéticos: Los biopolímeros se encuentran en los organismos vivos y los sintéticos los desarrollados por el hombre. Los biopolímeros más importantes son las proteínas. Sus unidades fundamentales son los aminoácidos; los ácidos nucleicos, ADN y ARN, cuyas unidades monoméricas son los ácidos nucleicos y los polisacáridos, tales como, celulosa, almidón, glucógeno, donde sus moléculas fundamentales son los glúcidos.

Cuando un polímero se encuentra en el seno de un disolvente, puede hallarse en diferentes disposiciones, a saber: compacta, lineal y aleatoria. En la distribución compacta el polímero minimiza la superficie de contacto; asimismo el polímero puede encontrarse bajo tres grados diferentes de concentración: diluido, semidiluido y concentrado. Las interacciones entre soluto-soluto y disolvente-soluto varían considerablemente dependiendo del grado de concentración de la disolución. En un estado diluido las interacciones entre polímeros se tornan despreciables, gozando, por ende, de una enorme libertad para autoagregarse.

De todo lo expuesto se puede afirmar con rotundidad que los polímeros en disolución constituyen un sistema coloidal. Las diferentes propiedades que se dan en su autoasociación dependen de la complejidad química de cada polímero [10].

1.3.2 TENSIOACTIVOS

En la sección 1.2 del presente capítulo, se hizo mención al carácter liófilo y liófilo de algunas sustancias. Estas características no tienen porque ser excluyentes, de hecho existen moléculas en la naturaleza, que tienen una parte liófila y otra liófila. Esas sustancias reciben el nombre genérico de anfifila o anfifílicas, nombre que hace referencia a su naturaleza [11].

En la presente memoria, por comodidad en la exposición, se tomará como disolvente el agua, especificándose el caso contrario. En esta situación las dos partes de la anfifila serán la región hidrófila y la hidrófoba. La zona hidrófila tiene, por lo general,

Capítulo 1: Introducción

un grupo iónico (jabones), haciendo que tenga una gran afinidad con el disolvente. El área hidrófoba estará constituida por una o más cadenas hidrocarbonadas, con una tendencia natural a ser adsorbidas en la interfase aire-agua, lo que conlleva una disminución en la tensión superficial. Debido a esta singularidad de las anfifilas, son también llamadas sustancias tensioactivas o simplemente tensioactivos.

En la figura 1.2 se representa una molécula tensioactiva. En ella se pueden ver de forma gráfica la cabeza hidrófila y la cola hidrófoba.

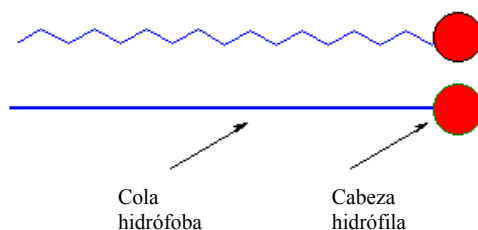


Fig. 1.2 Representación esquemática de una molécula de tensioactivo

Dependiendo de su configuración electrostática, los tensioactivos se pueden clasificar en cuatro categorías [3,12,13]:

NO IONICO: no tienen carga neta

ANIÓNICOS: en disolución dan lugar a iones negativos

CATIÓNICOS: en disolución dan lugar a iones positivos

ANFÓTEROS o ZWITTERIONICOS: su carga depende del medio

Las disoluciones de sustancias con actividad superficial elevada presentan propiedades físicas especiales. En disoluciones suficientemente diluidas actúan como electrolitos normales, pero a concentraciones elevadas y bien definidas tienen lugar cambios bruscos en sus propiedades físicas, tales como la turbidez, presión osmótica, conductividad o tensión superficial. El grado de aumento de la presión osmótica es bajo,

Capítulo 1: Introducción

lo cual indicaría una agregación molecular. Sin embargo, la conductividad sigue siendo alta, lo que sugiere la persistencia de los electrolitos.

Este comportamiento aparentemente anómalo, fue explicado por Mc Bain en 1950 [12], sugiriendo la existencia de agregados organizados, a los que denominó micelas, en los cuales la cadena hidrocarbonatada, parte hidrófoba, se orientaba a su interior, mientras que la cabeza hidrófila permanecía en contacto con el disolvente

La concentración a la cual estas micelas se forman se denomina concentración micelar crítica, en adelante, cmc. La teoría micelar se ha desarrollado de un modo algo incierto y en algunos aspectos es aún discutible en la actualidad. Hartley [14] propuso para las micelas una forma esférica, sugiriendo que estas son como pequeñas gotas de tamaño coloidal con sus grupos cargados eléctricamente en su superficie. En 1980, Tanford [15-17] introdujo el concepto de disco, por su conveniencia en la descripción de fenómenos de transporte y equilibrio [12]. No obstante, este punto de vista no ha sido totalmente aceptado y en la mayoría de los estudios teóricos aún se toma como modelo la forma esférica. En la figura 1.3 se representa la micela esférica del dodecilsulfato.

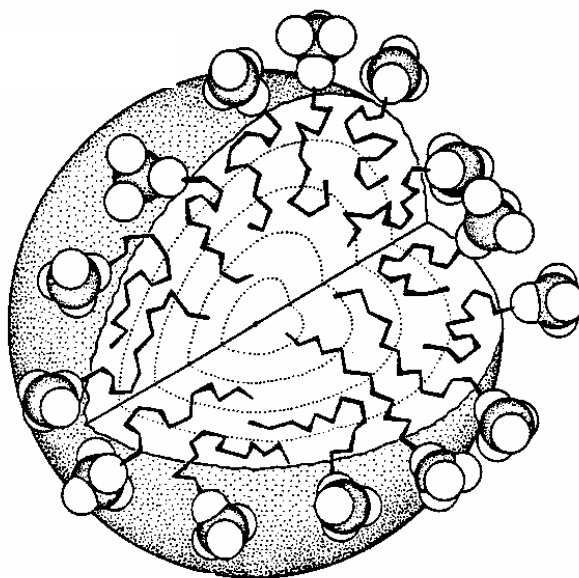


Fig 1.3 Micela de dodecilsulfato de sodio

Capítulo 1: Introducción

A pesar de lo dicho en el párrafo anterior, existe una variedad de proposiciones geométricas para las micelas. El propio McBain sugirió la existencia de micelas planas o laminares, suponiendo que las moléculas de tensioactivo se organizan en una doble capa con las cabezas hidrófilas hacia el exterior. Este modelo se fundamentó experimentalmente en los buenos resultados con Rayos X. Como es sabido, cuando un haz monocromático de esta radiación atraviesa una rendija, se producen figuras de difracción. Esto se obtuvo con películas delgadas de jabón. La interpretación de las figuras difractadas con la ecuación de Bragg, proporciona unos espaciados entre moléculas coincidentes con el modelo de micela laminar. El inconveniente de este modelo lo proporciona la termodinámica, ya que las micelas deberían de ser infinitas para disminuir la importancia de la energía interfacial en los bordes de la capa laminar. La micela esférica elimina casi por completo esa energía interfacial. Además nuevos estudios con Rayos X han demostrado cierta ambigüedad, ya que idénticas conclusiones pueden atribuirse a formaciones de largo alcance de micelas esféricas producidas por la repulsión electrostática.

Además de las mencionadas, también podemos señalar otras como las de la figura 1.4

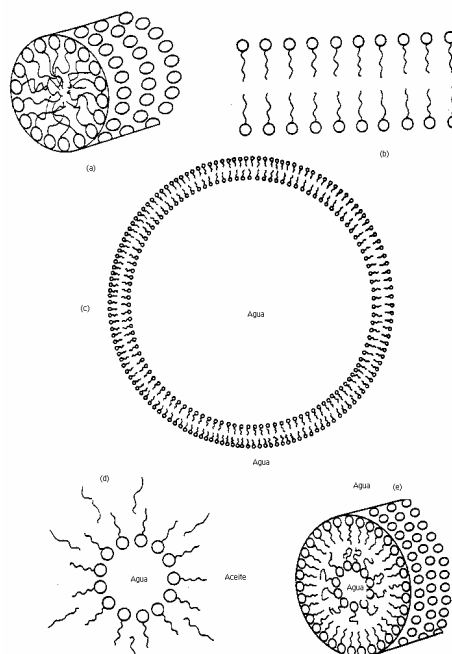


Fig. 1.4 Diferentes tipos de Micelas (a) Cilíndrica, (b) bicapa, (c) vesícula bicapa, (d) micela inversa, (e) microtúbulo

1.3.3 EMULSIONES Y MICROEMULSIONES

a) Emulsiones:

En la superficie de separación de dos líquidos inmiscibles existe una actividad superficial, tensión interfacial. Si esta tensión se hace lo suficientemente pequeña, por adición de un tensioactivo, tendrá lugar lo que se conoce con el nombre de emulsificación [4,10,11,6,18].

En las emulsiones, una de las fases es acuosa y la otra aceite. Si el aceite es la fase dispersa, la emulsión se denomina aceite en agua y se denota (O/W). Si el medio acuoso es la fase dispersa, la emulsión se denomina agua en aceite y se denota (W/O). La propiedad más notable de las emulsiones es su estabilidad. La evolución temporal de una emulsión puede conducir a diferentes procesos de agrupamiento, que en última instancia pueden dar lugar a la separación de fases tal y como muestra la figura 1.5.

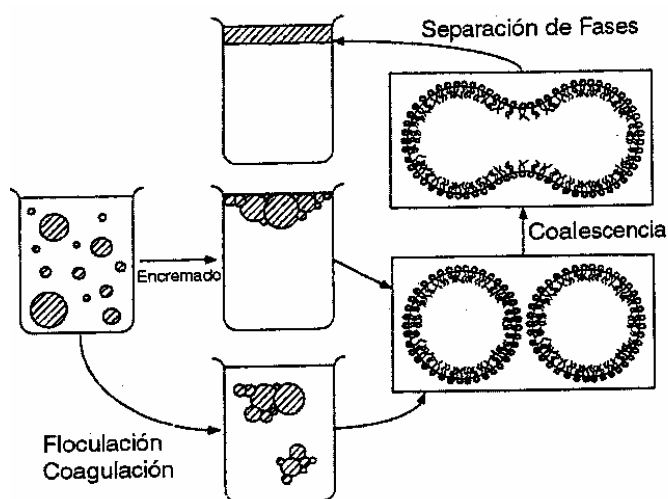


Fig 1.5 Estados de agregación en emulsiones

b) Microemulsiones:

Las microemulsiones son macroscópicamente mezclas estables de aceite, agua y tensioactivo, en el nivel microscópico consisten en dominios o zonas individuales de aceite y agua separadas por una capa de tensioactivo. Fueron descritas por Schulman en 1943 [19].

La manera tradicional de preparar una microemulsión es la de valorar una emulsión con un alcohol de cadena media, tal como el pentanol o hexanol, también llamados cotensioactivos. En 1958 se acuñó el término microemulsión para describir la mezcla transparente o ligeramente opaca que resultaba después de una adición de una cantidad de alcohol dada. La idea que se tenía entonces era la de una emulsión con pequeñas gotas. Desde el principio se postuló como la propiedad más destacada y la responsable de la formación espontánea de la microemulsión la casi nula o negativa tensión interfacial ACEITE-AGUA. El cotensioactivo era considerado esencial para la obtención de tensión interfacial cero. La aglomeración de tensioactivo y cotensioactivo en la zona de la interfase fue visto como un elemento importante para la consecución de la propiedad mencionada.

Investigaciones posteriores modificaron los puntos de vista originales, de tal forma que en la actualidad, las microemulsiones no son vistas como una emulsión con gotas de pequeño tamaño, aunque las diferencias entre las emulsiones y microemulsiones son fundamentalmente diferentes. Mientras que las emulsiones son termodinámicamente inestables en las que sus gotas conducen a la coalescencia, las microemulsiones son estables. Asimismo queda bien establecido que el tensioactivo no es necesario para formar una microemulsión, aunque aún son necesarios para simplificar el trabajo. Aunque el concepto de energía libre superficial cero o negativa como elemento clave de la formación de la microemulsión ha sido abandonado, no obstante es cierto que las microemulsiones tienen una baja tensión interfacial ACEITE-AGUA.

Capítulo 1: Introducción

Las diferencias entre emulsión y microemulsión pueden ser esquematizadas, tal como se muestra en la siguiente tabla:

EMULSIÓN	MICROEMULSIÓN
Inestable (coalescencia) (creaming)	Estable termodinámicamente
Gotas relativamente grandes (1-10 μm)	Pequeños agregados (10 nm)
Pequeña curvatura Aceite-Agua	La capa interna Aceite-Agua puede ser altamente curva

Tabla 1.3 Características de las emulsiones y microemulsiones

1.4Bibliografía

- [1] D. H. Everett, “Basic principles of colloid science” (1994) Royal Society of Chemistry. London
- [2] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter “Colloidal Dispersions” (1989) Cambridge University Press.
- [3] D. F. Evans, H. Wennerström “ The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry and Technology meet” (1994) VCH Publishers, inc.
- [4] J. W. Mc Bain, “Colloid Science” (1950) Heath. Boston.
- [5] W. Umbach, Prog. Colloid Polym. Sci. 111 (1998) 9.
- [6] D. J. Shaw “Introduction to Colloid and Surface Chemistry” (1989) Charendon Press. Oxford.
- [7] J. Prost., F. Rendelez, Nature: supplement to volume 350, 6319 (1991) 11.
- [8] I. Asimov “Introducción a la Ciencia” (1973) Plaza & Janés. Barcelona.
- [9] B. Jonson, B. Lindman, K. Holmberg, B.Kronberg, “Surfactants and Polymers in Aqueous Solution” (1998) John Wiley & Sons Ltd.
- [10] R. H. Boyd, P. J. Philips “The Science of Polymer Molecules” (1993) Cambridge University Press.
- [11] L. M. Prince “Emulsions and Emulsions Technology “ part.I (1974) Marcel Dekker.
- [12] R. J. Hunter “Foundations of Colloid Science Vol I” (1995) Clarendon Press. Oxford.
- [13] M. J. Rosen “Surfactants and Interfacial Phenomena” (1989) John Wiley & Sons Ltd.
- [14] G. S. Hartley, Nature 163 (1936) 767
- [15] C. Tanford, J. Mol. Biol. 67 (1972) 59
- [16] C. Tanford, J. Phys. Chem. 78 (1974) 2469
- [17] C. Tanford, “Micellization, Solubilization and Microemulsions” (1977) Ed. Mittal; Plenum Press, New York.
- [18] F. Pusieux, M. Seiller, “Les Systemes Disperses: Agents de Surface et Emulsions” (1983) Technique et documentation, Lavoisier.
- [19] J. H. Schulman, W. Stoeckenius, L. M. Prince, J. Phys. Chem. 63 (1959) 1677



CAPITULO 2

CONSIDERACIONES TEÓRICAS DE LOS TENSIOACTIVOS EN DISOLUCIÓN

2.1.INTRODUCCIÓN

Como quedó dicho en el capítulo 1 de la presente memoria, la naturaleza anfífilica de la molécula tensioactiva le lleva a tener una relación amor-odio con la mayoría de los disolventes, y en la pugna por minimizar las interacciones desfavorables con el medio y maximizar las favorables, los tensioactivos interactúan constantemente con las interfaces. Esto es muy importante para comprender la mayoría de los aspectos relevantes de los tensioactivos en disolución y algunas circunstancias que pueden afectar a su comportamiento [1-4]

A lo largo de este capítulo se presentarán los conceptos más importantes y los modelos teóricos más utilizados para los tensioactivos en disolución. Esto permitirá tener al alcance una panoplia de recursos que serán utilizados en la medida de las posibilidades que presente y determine las necesidades de cada momento.

2.2 EL AGUA

Dado que el disolvente utilizado en el presente trabajo es, fundamentalmente, el agua, es interesante dedicar un breve espacio a explicar sus características. Su capital importancia reside en el hecho en que casi la totalidad de los procesos químicos que ocurren en la naturaleza, no sólo en los organismos vivos, animales y vegetales, sino en la superficie no organizada de la tierra tienen lugar en sustancias disueltas en agua.

Los antiguos griegos la consideraban uno de los cuatro elementos (los otros eran tierra, aire y fuego) que según ellos, mezclados en distinta proporción, formaban todo lo que se hallaba en la naturaleza. No fue hasta 1781 cuando Cavendish obtuvo agua al quemar hidrógeno en presencia de aire. Más tarde Lavoisier mostró que el agua estaba formada únicamente por hidrógeno y oxígeno, quedando demostrado, por ende, que el agua era una sustancia compuesta [5].

El agua ordinaria es impura; generalmente contiene sales y gases disueltos y, a veces materia orgánica. Para nuestros propósitos, el agua ha de destilarse. El agua destilada que se utiliza en los laboratorios no es químicamente pura, pero la proporción de impurezas es tan insignificante que su efecto es inapreciable.

El agua pura es un líquido inodoro, insípido, transparente y casi incoloro (incoloro en capas delgadas, azul-verdoso en capas gruesas). Sus propiedades físicas pueden resumirse en la siguiente tabla 2.1

<i>Peso molecular</i>	<i>18,016 g</i>
Punto de congelación a 1 atm	0°C
Punto de ebullición a 1 atm	100°C
Temperatura crítica	374,2°C
Presión crítica	218,4 atm
Calor de fusión	79,7 cal/g
Calor de vaporización a 100°C	539,5 cal/g
Calor específico a 4°C	1 cal/g °C

Tabla 2.1 Características generales del agua

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

La densidad del agua aumenta anormalmente al elevar la temperatura de 0°C a 4°C. El agua posee una capacidad calorífica superior a la de cualquier otro sólido o líquido, con excepción del litio, por encima de los 100°C o del hidruro de litio a 50°C. Esto explica que las grandes masas de agua, tales como los lagos y los mares, cambien de temperatura más lentamente que las rocas y suelos de la superficie terrestre, ayudando con ello a regular la temperatura del aire, absorbiendo grandes cantidades de calor en verano y cediéndolas al enfriarse en invierno.

Otra anomalía del agua es su expansión considerable al pasar al estado sólido. El agua se congela a 0°C, convirtiéndose en hielo cuya densidad disminuye, flotando el hielo que se forma sobre el agua. Este fenómeno es sumamente raro, ya que casi todas las sustancias se contraen al solidificarse. Este comportamiento es interesante, porque si fuese al revés; los ríos, lagos y mares comenzarían a congelarse por el fondo, imposibilitando, por tanto, la vida marina.

Este singular comportamiento del agua, se explica por su estructura molecular y su forma de enlazarse.

2.2.1 MOLECULA DEL AGUA. ENLACE DE HIDRÓGENO

El agua es una molécula que consta de dos hidrógenos y un oxígeno, mediante el estudio del espectro de bandas emitido o absorbido por sus moléculas en fase gaseosa, se han podido determinar el ángulo H-O-H, 104,5°; así como, la longitud del enlace covalente O-H, que es de 0,96 Å.

Sus singulares propiedades antes mencionadas se deben al poder que sus moléculas tienen para atraerse entre sí de manera especialmente fuerte. Esta facultad está asociada con una característica estructural llamada enlace de hidrógeno. (también llamado puente de hidrógeno). Este tipo de enlace fue postulado en 1920 por Latimer y Rodebush para describir la causa de la asociación molecular en sustancias como el agua o el amoníaco en estado líquido: un núcleo de hidrógeno es atraído simultáneamente por dos pares de electrones. Desde un punto descriptivo el enlace de hidrógeno une dos

átomos de pequeño tamaño y fuertemente electronegativos (vg: flúor, oxígeno o nitrógeno). En la figura 2.1 se muestra la molécula del agua.

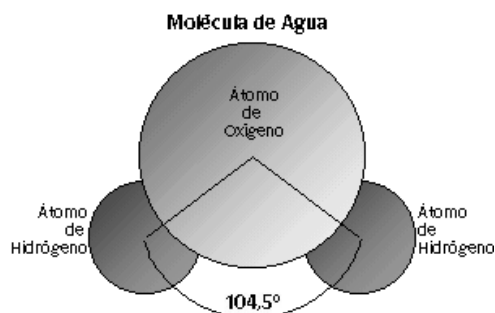


Figura 2.1 Molécula de agua

El enlace se forma por la atracción fundamentalmente electrostática que ejerce el átomo más electronegativo sobre el átomo de hidrógeno de la otra molécula [6]. En el caso del agua cada una de sus moléculas tiene dos átomos de hidrógeno unidos y dos pares de electrones no compartidos y, por consiguiente, puede formar cuatro enlaces de hidrógeno, que en el caso del hielo están distribuidos en una red tetraédrica espacial. Esta estructura, en la que cada molécula está únicamente rodeada por cuatro inmediatas, es muy abierta, lo que hace que el hielo tenga una densidad pequeña. Al fundirse, esta estructura se destruye en parte y las moléculas de agua se compactan, haciendo que la densidad aumente. En la figura 2.2 se representan las moléculas de agua unidas mediante enlaces de hidrógeno

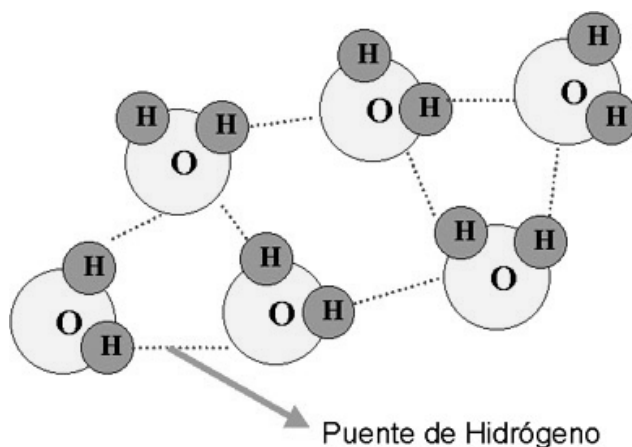


Figura 2.2 Enlace mediante puente de hidrógeno de varias moléculas de agua

Quedan aún, sin embargo, enlaces de hidrógeno con red tetraédrica abierta en el agua, en el punto de congelación: Al aumentar la temperatura se rompen nuevamente, dando lugar a un nuevo aumento de la densidad del líquido; sólo a 4°C la agitación molecular vence el efecto explicado y el agua comienza a mostrar la usual disminución de densidad que acompaña al aumento de temperatura.

Otra consecuencia de los enlaces de hidrógeno en el agua, es su anormalmente grande constante dieléctrica. En efecto, dos moléculas dipolares separadas tienen un poder para neutralizar un campo eléctrico aplicado mucho menor que el del complejo formado por las dos. Esta propiedad, junto con la capacidad que tienen sus moléculas para combinarse con los iones formando iones hidratados, es la razón de que el agua sea tan eficaz disolvente de las sales.

2.3 CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC)

Ya fue señalado en el capítulo introductorio que las moléculas tensioactivas tienden a formar agregados cuando la concentración es suficientemente alta. Estos agregados, como se señaló también, se denominan micelas, y a la concentración a la cual se forman, concentración micelar crítica (cmc). Esta concentración puede ser identificada sin más que observar el comportamiento de algunas propiedades de la disolución en función de la concentración, tal y como se muestran en la figura 2.3. Un atento examen a los distintos métodos de medida de la cmc nos revela que puede haber cierta variación en sus valores. Estas desviaciones pueden ser debidas a la presencia de impurezas que afectan de forma significativa a la cmc. Sin embargo, aun sin impurezas diferentes técnicas pueden arrojar valores ligeramente diferentes, ya que la cmc no es propiamente una concentración sino un rango de concentraciones.

En la figura 2.3 se muestra la variación de algunas magnitudes físicas para el sulfato de dodecil sódico, cuya cmc es 0,008 M [7]

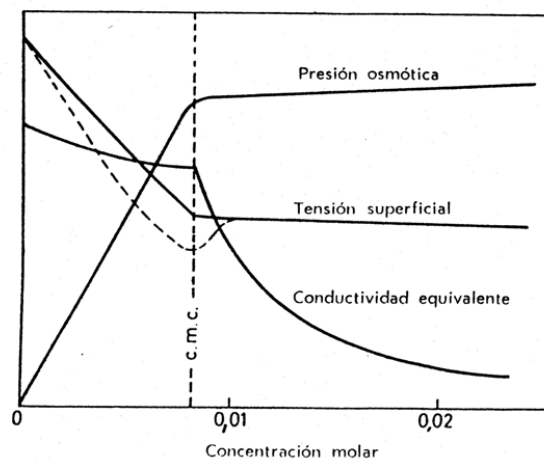


Fig. 2.3 variación de las propiedades físicas para el sulfato de dodecilo sódico

El proceso de autoasociación depende tanto de las moléculas tensioactivas como del medio en que se encuentran dispersas. Aunque fueron propuestas varias definiciones de la cmc (Corrin [8] y William [9]), fue la de Phillips [10] la que se aceptó. Según Phillips, la cmc es la concentración correspondiente al máximo cambio en un gradiente en la propiedad considerada de la disolución frente a la concentración. Matemáticamente:

$$\left(\frac{d^3 \phi}{dC_t^3} \right)_{C_t = cmc} = 0$$

donde C_t es la concentración total del tensioactivo en disolución y ϕ es cualquiera de las propiedades elegidas para su evaluación, esta condición, mostrado en la figura 2.4, no deja de ser una idealización que presupone un comportamiento lineal de la propiedad Φ en ambos lados de la cmc y un cambio de la misma en un rango pequeño de concentraciones.

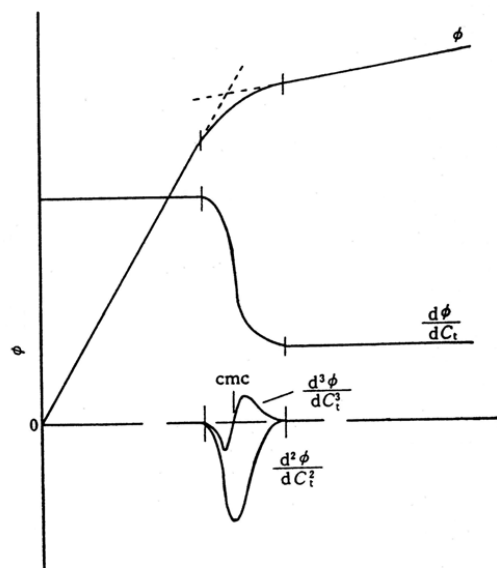


Fig. 2.4 Esquema de la determinación de la cmc según el modelo de Philips

2.3.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CMC

Una gran colección de datos sobre la cmc de varios tensioactivos fue compilada por Mukerjee y Mysels en 1971 [11], sobre la cual se puede extraer una serie de generalizaciones.

EFFECTO DE LA LONGITUD DE LA CADENA

La longitud de la cadena hidrocarbonada, parte hidrofóbica, del tensioactivo, es el mayor factor de afectación a la cmc [12]. Se ha demostrado que la cmc decrece exponencialmente con el número de carbonos en la cadena de una serie homóloga (se denomina serie homóloga a un conjunto de tensioactivos que teniendo el mismo grupo de cabeza tienen distinta longitud de cadena). Matemáticamente, la relación entre la longitud de la cadena y la cmc fue expresada por Kleven [13] como:

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

$$\log cmc = A - Bn_c$$

donde n_c es el número de carbonos de la cola hidrocarbonada; A y B son constantes específicas de una serie homóloga bajo condiciones constantes de presión y temperatura. En la tabla 2.1 se dan A y B para varios tensioactivos [14].

TENSIOACTIVO	TEMPERATURA (°C)	A	B
Carboxilatos (Na^+)	20	1,85	0,30
Carboxilatos (K^+)	25	1,92	0,29
Sulfato n-alkyl-1 (Na^+)	45	1,42	0,30
Cloruro de n-alquilamonio	25	1,25	0,27
Bromuro de n-alquiltrimetilamonio	25	1,72	0,30
Bromuro de n-alquilpiridinio	30	1,72	0,31

Tabla 2.1 Valores de A y B para algunos tensioactivos

EFEECTO DEL CONTRAION

La influencia de la valencia del contraión en el valor de la cmc es significativa, ya que un incremento en la energía de enlace del contraión causa un decrecimiento de la cmc del tensioactivo. El grado de ligadura del contraión a la micela depende de la densidad de carga superficial de la misma. De forma que, una mayor densidad de carga superficial implica menor área por grupo de cabeza y por tanto, menor grado de ligadura del contraión.

Por otra parte, el área de cabeza crece con la longitud de la cadena, y se incrementa con el aumento de volumen del grupo de cabeza

EFEECTO DE LA TEMPERATURA

Una de las cualidades más sorprendentes del proceso micelar es la escasa dependencia de la cmc con la temperatura. En la mayoría de los tensioactivos iónicos, se

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

encuentra que la gráfica que representa la cmc frente a la temperatura exhibe un mínimo. En el caso de los no iónicos o zwitterionicos no puede realizarse tal aserto, aunque algunos no iónicos presentan un mínimo en la cmc cerca de 50° [15].

La aparición de un mínimo en los iónicos puede explicarse teniendo en cuenta que:

- a) Cuando la temperatura del sistema aumenta el grado de hidratación de la cabeza disminuye favoreciendo la autoasociación a concentraciones cada vez más bajas.
- b) Sin embargo, el mismo efecto que impide la hidratación de la cola, también reduce la interacción de las moléculas aisladas del agua, lo que trae como consecuencia el aumento de la solubilidad de la parte hidrofóbica, dificultando, por ende, el proceso de formación de las micelas.

Dado entonces, que el aumento de temperatura produce efectos contrapuestos, el resultado neto del aumento o disminución de la cmc dependerá de la magnitud relativa de ambos efectos.

El aumento de la temperatura tiene distintas consecuencias sobre los tensioactivos iónicos y no iónicos. Para los iónicos hay una temperatura, conocida como punto Krafft o temperatura de Krafft, por debajo de la cual la solubilidad es algo más baja impidiendo la formación de micelas. Por encima de este punto la solubilidad aumenta y las micelas comienzan a formarse.

Los no iónicos parecen comportarse de forma distinta. Cuando la temperatura aumenta, se alcanza un punto en el cual los grandes agregados del tensioactivo no iónico, se separan en distinta fase. A esa temperatura se la conoce con el nombre de punto de nube, que usualmente es menos acusado que el punto de Krafft [16].

EFEECTO DE LA ADICIÓN DE SAL

Añadiendo cualquier electrolito a un sistema hidrofóbico se produce un efecto en la cmc, sobre todo en los tensioactivos iónicos. Para los no iónicos el efecto es menor pero aún significativo [17-18].

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

NO IONICOS: $\log \text{cmc} = A + BC$

IONICO: $\log \text{cmc} = C + D \log C$

Donde C es la concentración de electrolito y A,B, D dependen de la naturaleza del electrolito. En el caso de los ionicos el principal efecto es apantallar parcialmente la repulsión electrostática entre las cabezas del grupo y por tanto disminuir el valor de la cmc.

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS

Pequeñas cantidades de material orgánico pueden inducir a cambios significativos en el valor de la cmc. Estos cambios se deben principalmente a la incorporación a la micela de estos materiales. Sobre todo, si la adición es de alcoholes o amidas. Los materiales de cadena larga son absorbidos por el exterior al centro de la micela y los de cadena corta por la parte superficial de la micela misma (interface disolvente-micela).

2.4 TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE MICELIZACIÓN

No parece tarea fácil el de un modelo simple o teoría que explique satisfactoriamente todos los resultados experimentales en la agregación de moléculas de tensioactivo en micelas. Mientras tanto, las aproximaciones clásicas, modelo de acción de masas y separación de fases, siguen siendo extremadamente provechosas. Desgraciadamente no poseen la flexibilidad de extender su utilidad a áreas donde existen micelas cilíndricas, vesículas y estructuras de bicapas. En particular, estos modelos no son capaces de cuantificar teóricamente el papel jugado por la geometría molecular en la predicción de formas y estructuras que resultarán de una arquitectura molecular dada [20]

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

En un intento de divisar una teoría que englobe lo dicho anteriormente, hay en la actualidad dos tendencias. Una de ellas, basada en la mecánica estadística, toma en consideración las interacciones entre las moléculas de tensioactivo y disolvente, así como las interacciones soluto-soluto y disolvente-disolvente [21]. Sin embargo las complejas interacciones entre pequeñas moléculas y agua no están aún muy bien entendidas [22]. No obstante, en el hipotético caso que la teoría resultara satisfactoria, la complejidad matemática que resultaría de ella, puede empañar el sentido físico subyacente.

La segunda tendencia la conforman las aproximaciones que ignoran los detalles de la mecánica estadística a favor de completa comprensión termodinámica, son ejemplos de ellas las de Tanford [12], Israelachvili [23] y Hall [24,25]. La termodinámica pura, a veces, puede oscurecer de alguna manera el proceso de micelización y ha de volver constantemente a consideraciones de interacción molecular para validar sus conclusiones.

Parece que una completa teoría del proceso de autoagregación en tensioactivos será, como se dijo al principio de este epígrafe, difícil de obtener; dado que una teoría satisfactoria no solamente debe de explicar adecuadamente los datos experimentales, sino ser capaz de predecir los fenómenos aún no observados. Si la teoría contiene demasiadas variables o parámetros desconocidos, el modelo se convierte en un mero ejercicio de ajuste (“curve fitting”); una suerte de juego numérico que hace, de esta forma, resentir su poder de predicción y su credibilidad [21].

2.4.1 TEORÍAS CLÁSICAS DE LA FORMACIÓN DE LA MICELA

En la literatura que versa sobre la autoagregación de los tensioactivos, dos modelos han conseguido concitar las preferencias de los especialistas en este campo; el modelo de acción de masas y el de separación de pseudofases. Ello es debido fundamentalmente a su utilidad y sencillez en la inteligencia de los procesos energéticos, aún a costa de sacrificar algo la precisión.

En el modelo de acción de masas, las micelas y los monómeros son considerados como dos especies en equilibrio químico y en el modelo de separación de pseudofases (o fases separadas) las micelas son consideradas como una nueva fase dentro del sistema creada a partir de la cmc. En ambos casos, el proceso micelar es descrito mediante las aproximaciones de la termodinámica clásica.

MODELO DE ACCIÓN DE MASAS

Como fue señalado en el párrafo precedente, este modelo asume un equilibrio entre monómeros y micelas. Considerando el caso de un tensioactivo iónico, en el que hay que tener en cuenta la presencia de un contraión y su grado de ionización, la ecuación que representa la reacción química del equilibrio puede ponerse de la forma:



donde S^x es la concentración de monómeros de carga x , C^y es la concentración de contraiones de carga y , por último, S_n , la concentración de micelas de número de agregación n y carga mx .

A pesar de lo descrito en el párrafo anterior, debemos enfatizar que el proceso de micelización no es propiamente una reacción química; ya que no se forman nuevas sustancias a partir de otras iniciales y por tanto los coeficientes de la ecuación (1) no tienen el significado estequiométrico de las ecuaciones que representan un proceso químico.

Siguiendo con el modelo de acción de masas, se define el grado de ionización, β , como el cociente entre m y n .

La constante de equilibrio, K_m , de la reacción descrita por (1) será:

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S^x]^n [C^y]^{n-m}} \quad (2)$$

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

La energía libre de Gibbs standard por mol de tensioactivo monomérico viene dada por la ecuación:

$$\Delta G_m^\circ = -\frac{RT}{n} \ln K_m \quad (3)$$

Combinando (2) y (3), la energía libre de Gibbs standard para la micelización queda:

$$\Delta G_m^\circ = RT \left\{ \ln[S^x] + \frac{n-m}{n} \ln[C^y] - \frac{\ln[S_n]}{n} \right\} \quad (4)$$

Cuando n es grande, del orden de 50 (lo que es habitual), la expresión (4) puede simplificarse, dado que el término $\ln[S_n]/n$ es despreciable y en las proximidades de la cmc $[S^x] = [C^y]$; por lo cual,

$$\begin{aligned} \Delta G_m^\circ &= \left(2 - \frac{m}{n}\right) RT \ln cmc \Rightarrow \\ \Delta G_m^\circ &= (2 - \beta) RT \ln cmc \end{aligned} \quad (5)$$

En el caso límite de que todos los contraiones se hallen adheridos a la micela $\beta=0$ y en el caso contrario, es decir, todos los contraiones disociados β será 1, por lo que este caso la expresión (5) se convierte en:

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln cmc \quad (6)$$

Expresión que coincide con el caso de un tensioactivo no ionico

Para el calculo de ΔH_m° , utilizamos la relación de Gibbs-Helmholtz,

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (7)$$

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

Utilizando la expresión (5) y teniendo en cuenta que el grado de ionización depende de la temperatura, la entalpía de micelización resulta

$$\Delta H_m^\circ = -(2 - \beta)RT^2 \left(\frac{\partial \ln cmc}{\partial T} \right)_p + RT^2 \ln cmc \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_p \quad (8)$$

Tomando el caso límite en que $\beta = 1$, la ecuación (8) se transformará en.

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln cmc}{\partial T} \right)_p \quad (9)$$

que coincide con la expresión que predice el modelo de acción de masas para un tensioactivo no iónico a partir de la ecuación (6).

Conocidas las funciones entalpía y energía libre de Gibbs, la entropía puede calcularse mediante la relación

$$\Delta S_m^\circ = \frac{\Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ}{T} \quad (10)$$

MODELO DE SEPARACIÓN DE FASES

Termodinámicamente una fase es un sistema o subsistema de composición química y estructura física homogéneas, es decir, sus propiedades intensivas son uniformes, limitado por una superficie a través de la cual las propiedades físicas cambian bruscamente.

Como la micela es, en general, una especie termodinámicamente estable y reversible, se pensó en considerarla como una fase distinta o separada de dimensiones mucho más reducidas que las de las fases macroscópicas, por lo que la definición termodinámica de fase dada en el párrafo anterior no coincide propiamente con lo que acontece en el proceso de micelización, debido a ello, normalmente a este modelo se le denomina también modelo de pseudo-fases separadas [26].

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

En esta forma de abordar el proceso micelar, la cmc representaría el máximo de saturación de los iones simples (monómeros). Cuando se excede de ese punto una nueva fase hace su aparición: la micela. Esto supone que la actividad de los monómeros permanece constante y por lo tanto todas las moléculas adicionales se unen a la micela. Puesto que esta definición no se ajusta a la que se utiliza en termodinámica para el concepto de fase, suele emplearse el término pseudofase. Para expresar los potenciales químicos de los diferentes componentes, es necesario definir los estados estándar correspondientes, el del tensioactivo en fase acuosa y en la fase micelar [26].

En la fase líquida, empleamos como estado estándar el correspondiente a la extrapolación a fracción molar unidad del comportamiento a dilución infinita. Para el tensioactivo en fase micelar se toma el propio estado micelar como el estado de referencia. Cuando ambas fases se hallan en equilibrio se tiene que

$$\mu_s = \mu_m \quad (11)$$

Donde μ_s y μ_m representan los potenciales químicos del tensioactivo en la fase acuosa y micelar respectivamente. Se puede expresar el potencial químico del tensioactivo en fase acuosa como

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s \quad (12)$$

Siendo μ_s^0 el potencial químico correspondiente al estado de referencia y a_s su actividad química. A bajas concentraciones, la disolución puede considerarse ideal, de modo que la fracción molar del tensioactivo, X_s , se puede identificar con la actividad, esto es

$$a_s = X_s \quad (13)$$

El potencial químico de la fase micelar será $\mu_m = \mu_m^0$, ya que se encuentra en su estado estándar. La energía libre de Gibbs viene dada por

$$\Delta G_m^0 = \mu_m^0 - \mu_s^0 + RT \ln X_s = \mu_m - \mu_s + RT \ln X_s = RT \ln X_s \quad (14)$$

Para concentraciones superiores a la cmc la concentración de monómeros permanece constante e igual a su valor en la cmc, por lo que podemos sustituir X_s por la X_{cmc} , de forma que la energía libre de Gibbs de micelización puede ponerse como

$$\Delta G_m^0 = RT \ln X_{cmc} \quad (15)$$

A partir de esta ecuación, las otras magnitudes se pueden deducir fácilmente; la variación de entalpía de micelización puede obtenerse directamente de la ecuación de Gibbs-Helmholtz (7) y la variación de entropía de la relación (9).

Cabe destacar que en este tratamiento se ha supuesto que el tensioactivo es no iónico, para el caso del iónico debe añadirse a las expresiones anteriores el factor $(2-\beta)$, siendo β es el grado de ionización:

$$\Delta G_m^\circ = (2 - \beta)RT \ln cmc \quad (16)$$

Aunque conceptualmente este modelo difiere del de acción de masas, las expresiones que se obtienen de él para el cálculo de las funciones termodinámicas son análogas, por lo que la elección del modelo es por lo general cuestión de preferencias. Hay evidencias, sin embargo, que la actividad de los monómeros aumenta por encima de la cmc, lo que parece apoyar el modelo de acción de masas. No obstante, para la mayoría de los objetivos de la presente memoria este detalle va a ser poco relevante.

Como ya se ha señalado, existen otros modelos cuyas supuestas ventajas quedan oscurecidas por su complejidad. Sin embargo, existe un tratamiento alternativo que hace énfasis en la importancia de la geometría molecular. Esta aproximación es especialmente útil para aplicaciones en las cuales la estructura del tensioactivo es de central importancia.

2.5. GEOMETRÍA MOLECULAR Y ASOCIACIÓN DE COLOIDES

El desarrollo teórico basado en consideraciones geométricas han conseguido describir cuantitativamente las características de los tensioactivos tales como la cmc, tamaño de agregación y polidispersidad, sin necesidad de entrar en un detallado conocimiento de las interacciones energéticas entre las moléculas.

La clásica representación de una micela, como la que se muestra en la fig 2.5, formada por un tensioactivo en disolución acuosa, es la de una esfera con un caparazón en cuyo interior está la cadena hidrocarbonatada y en su superficie contiene las moléculas hidrofílicas asociadas con los contraiones. Se asume que no hay moléculas de agua en el núcleo de la micela, ya que las fuerzas que responsables de la micelización (driving forces) implican una reducción de los contactos agua-cadena hidrocarbonada.

No obstante, lo dicho en el párrafo anterior, dado que el agua está fuertemente asociada con la superficie de la micela, no es de extrañar que algún contacto de esta con el núcleo de la micela pueda existir en el límite imaginario entre ambas regiones. El alcance de ese contacto entre agua y cadena hidrocarbonada, dependerá de la superficie del área ocupada por cada grupo de cabeza y el radio del núcleo micelar. [22]

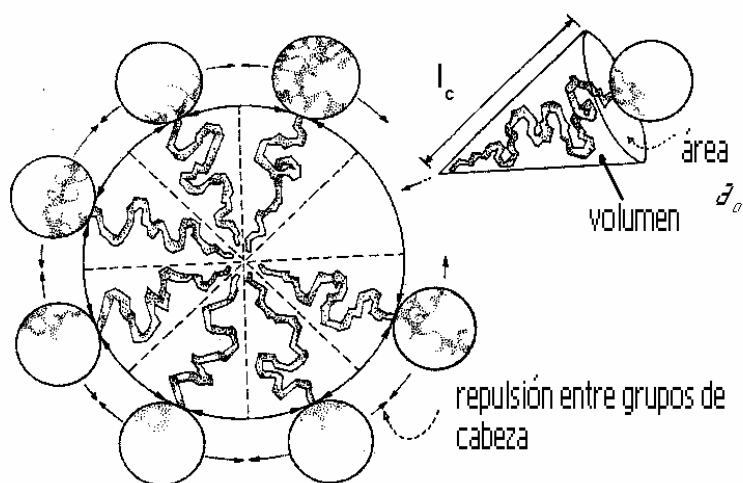


Fig 2.5 Fuerzas y parámetros que afectan a la geometría de la micela

Israelachvili et al [21] han mostrado que los factores que controlan el agrupamiento de tensioactivos y lípidos pueden ser expresados en términos de lo que denominaron parámetros de empaquetamiento crítico (critical packing parameter), definidos como: $V/a_0 l_c$, donde V es el volumen de la porción hidrofóbica de la micela, a_0 es el área del grupo de cabeza y l_c es la longitud crítica de la cola hidrocarbonada,

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

esto es lo máximo que esta puede extenderse. El valor de ese parámetro determinará el tipo de la estructura asociativa de la que se trata. En la tabla 2.2 se muestra algunos valores de los parámetros de empaquetamiento críticos, PEC, y su estructura de agregación esperada, EA

PEC	TIPO DE TENSIOACTIVO	EA
Menor que 0.33	Tensioactivos simples, una sola cadena y un grupo de cabeza relativamente grande	Micelas esféricas o elípticas
0.33-0.5	Tensioactivos simples con un grupo de cabeza relativamente pequeño o tensioactivos iónicos en presencia de una gran cantidad de electrolito	Micelas cilíndricas relativamente grandes o
0.5-1.0	Tensioactivos de doble cola y grandes grupo de cabeza y cadena flexible	Vesículas o estructuras de bicapas flexibles
1.0	Tensioactivos de doble cola con grupo de cabeza pequeño, o cadenas rígidas o inmóviles	Bicapas planas
Mayor que 1.0	Tensioactivos de doble cadena con cabeza de grupo pequeña y grandes grupos hidrofóbicos	Micelas invesas.

Tabla 2.2 Relación entre el parámetro de empaquetamiento, PAC, y la estructura micelar

2.6 GRADO DE IONIZACIÓN: FORMULA DE EVANS

Al exponer el modelo de acción de masas hemos definido el grado de ionización de una micela de número de agregación n y carga mx como el cociente entre $\beta = m/n$.

De las expresiones que relacionan las conductividades antes y después de la cmc:

$$\kappa = c(\lambda_{S^-} + \lambda_{X^+}) \quad c \leq c_{cmc} \quad (17)$$

$$\kappa = c_{cmc}(\lambda_{S^-} + \lambda_{X^+}) + \frac{c - c_{cmc}}{n} \lambda_{mic} + \frac{c - c_{cmc}}{n} m \lambda_{X^+} \quad c \geq c_{cmc} \quad (18)$$

de acuerdo con la primera ecuación, el primer sumando de la segunda es justo el valor de κ en la cmc, esto es, κ_{cmc} . De modo que

$$\kappa - \kappa_{cmc} = \frac{c - c_{cmc}}{n} (\lambda_{mic} + m \lambda_{X^+}) \quad (19)$$

o bien,

$$S_2 = \frac{\kappa - \kappa_{cmc}}{c - c_{cmc}} = \frac{\lambda_{mic}}{n} + \beta \lambda_{X^+} \quad (20)$$

Hemos llamado S_2 a la pendiente de la representación κ versus c después de la cmc.

También llamaremos S_1 a la misma pendiente pero antes de la cmc. De la ecuación para la conductividad a concentraciones inferiores a la cmc, aplicada justo en la cmc, podemos obtener (supuesto comportamiento lineal en todo el rango)

$$S_1 = \frac{\kappa_{cmc} - 0}{c_{cmc} - 0} = \lambda_{S^-} + \lambda_{X^+} \quad (21)$$

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

Si despreciamos la conductividad del monómero frente a la del contraión, resulta que la conductividad de este último se identifica con la pendiente antes de la cmc. Llevando esto a la expresión de S_2 , y despreciando en ella la conductividad de la micela frente a la del contraión resulta,

$$S_2 = \beta S_1 \quad (22)$$

De donde el grado de ionización puede obtenerse aproximadamente de una forma sencilla como

$$\beta = \frac{S_2}{S_1} \quad (23)$$

Esta expresión, que es de gran utilidad, recibe el nombre de formula de Evans [27]

2.7 SOLUBILIZACIÓN DE ALCOHOLES. TEORÍA DE MOTOMURA.

Los tensioactivos en disolución acuosa son capaces de solubilizar ciertas sustancias insolubles en agua pura. El material solubilizado está en la misma fase que la disolución solubilizante, siendo por tanto, termodinámicamente estable. El número de moles de material solubilizado por mol de tensioactivo en la micela es lo que se conoce como poder solubilizante de una estructura micelar.

La cantidad de material solubilizado aumenta drásticamente a partir de la cmc, presentando a continuación una dependencia lineal con la cmc, tal y como se representa en la figura 2.6

Solubilización

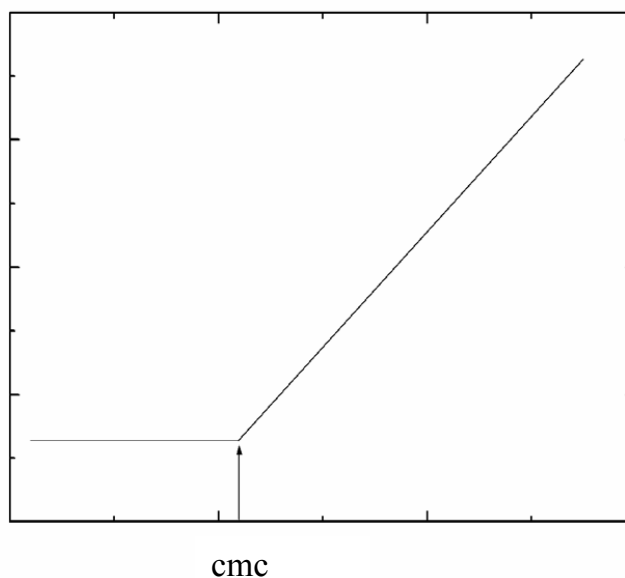


Fig 2.6 Solubilización frente a la concentración de tensioactivo

La presencia de material solubilizado reduce, generalmente, la cmc y así lo hace con la presencia de alcoholes [28,29]. También se ha observado que si las micelas son cilíndricas, o con un tamaño interior superior al de una micela esférica, se produce un incremento del poder solubilizante [30].

La inclusión de un alcohol en las micelas reduce la carga superficial que lleva aparejado un incremento del grado de ionización. Este incremento es mayor a medida que crece la cadena de alcohol, lo que indica la mayor penetración de alcohol en la micela. De hecho, los alcoholes en presencia de tensioactivos son denominados co-tensioactivos. La importancia del fenómeno de la solubilización es que hace factible la disolución de sustancias en disolventes en los que normalmente son insolubles.

Teoría de Motomura

En un sistema mixto como el formado por un tensioactivo-alcohol en la micela, es necesario conocer que proporción de este entra a formar parte de la micela. Motomura [31] elaboró una teoría en la que tomaba como punto de partida dos tensioactivos en disolución acuosa.

Consideremos una disolución acuosa formada por n_0 moles de agua, n_1 moles de tensioactivo 1 y n_2 moles de tensioactivo 2. El tensioactivo 1 se disocia en los iones α_{1a} y α_{1c} y el tensioactivo 2 en α_{2b} y α_{2d} , en principio se supone que la micela es neutra, es decir, los iones que intervienen en su formación deben estar en la misma proporción en que se disocian los monómeros (Primera hipótesis de Motomura)

Por debajo de la cmc, es decir solo hay monómeros, contraiones y agua, la ecuación de Gibbs-Duhem puede escribirse como

$$-SdT + VdT - \sum_{\beta} n_{\beta} d\mu_{\beta} - n_0 d\mu_0 = 0 \quad (15)$$

Siendo $n_{\beta} = \alpha_{i\beta} n_i$ con $i = 1, 2$ y $\beta = a, b, c, d$ Los demás términos tienen su significado habitual.

Una vez la micela está formada, i. e., después de la cmc, se diferencian dos fases (Segunda hipótesis de Motomura):

Fase acuosa: formada por los mismos componentes, básicamente, que la fase líquida, $\mu_{\beta} = \mu_{\beta}^w$, la ecuación de Gibbs-Duhem para esta fase se escribe:

$$-S^w dT + V^w dT - \sum_{\beta} n_{\beta}^w d\mu_{\beta} - n_0^w d\mu_0 = 0 \quad (16)$$

El superíndice w indica que nos estamos refiriendo a las magnitudes en fase acuosa.

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

Fase micelar: formada por micelas, con $\mu_\beta = \mu_\beta^M$ igual que en el caso anterior la ecuación de Gibbs-Duhem para esta fase será

$$-S^M dT + V^M dT - \sum_{\beta} n_{\beta}^M d\mu_{\beta} - n_0^M d\mu_0 = 0 \quad (17)$$

El superíndice M indica que nos referimos a las magnitudes termodinámicas de la fase micelar.

La ecuación (15) representa el sistema en ausencia de micelas y la (16) en presencia de ellas, por tanto la variación de las magnitudes extensivas que intervienen en el sistema debido a la formación de las micelas, puede obtenerse restando una ecuación de la otra.

$$-(S^w - S)dT + (V^w - V)dP + \sum_{\beta} (n_{\beta}^w - n_{\beta})d\mu_{\beta} - (n_0^w - n_0)d\mu_0 = 0 \quad (18)$$

Es una hipótesis razonable suponer que dentro de la micela no hay agua, $n_0 = n_0^w$, dividiendo la expresión (18) entre el número de moles de micelas, n_m

$$s^M = \frac{S^w - S}{n_m}, \quad v^M = \frac{V^w - V}{n_m}, \quad N_{\beta}^M = \frac{n_{\beta}^w - n_{\beta}}{n_m} = \frac{N_{\beta}^w - N_{\beta}}{N_m}$$

Donde s^M es la variación de entropía de la fase acuosa por mol de micela formada, v^M es la variación de volumen de la fase acuosa por mol de micela formada y N_i^M número de moléculas del componente i por micela, la ecuación Gibbs-Duhem que describe el comportamiento termodinámico del sistema es

$$-s^M dT + v^M dP - \sum_{\beta} N_{\beta}^M d\mu_{\beta} = 0 \quad (19)$$

El modelo se desarrolla en un sistema muy diluido por tanto podemos suponer que no hay interacciones entre electrolitos en la fase acuosa, i. e., sistema ideal (Tercera

hipótesis de Motomura), entonces los potenciales químicos de los iones vienen dados por:

$$\begin{aligned} d\mu_j &= -s_j dT + v_j dP + RT d \ln n_{1j} & j &= a, c \\ d\mu_k &= -s_k dT + v_k dP + RT d \ln n_{2k} & k &= b, d \end{aligned}$$

Dado que nos hallamos en un entorno de la cmc, el número de moles de micelas es próximo a cero.

$$n_{1j} = \alpha_{1j} n_1 = \alpha_{1j} M^w m_1 = \alpha_{1j} M^w \frac{m_1}{m_t} m_t = \alpha_{1j} M^w X_1 m_t, \text{ por tanto}$$

$$d \ln n_{1j} = d \ln(\alpha_{1j} M^w X_1 m_t) = d \ln(X_1 m_t) = d \ln X_1 + d \ln m_t$$

$$d \ln n_{1j} = \frac{dX_1}{X_1} + \frac{dm_t}{m_t} = -\frac{dX_2}{X_2} + \frac{dm_t}{m_t} \quad j = a, c$$

Análogamente

$$d \ln n_{2k} = \frac{dX_2}{X_2} + \frac{dm_t}{m_t} \quad k = b, d$$

Hemos consignado $m_t = m_1 + m_2$ como la molalidad total del tensioactivo y X_i como la fracción molar del tensioactivo i en el tensioactivo total. Llamando cmc a la suma de las molalidades de los tensioactivos en la cmc; $cmc = m_t$, los potenciales químicos pueden expresarse como:

$$d\mu_j = -s_j dT + v_j dP + RT \left\{ \frac{dcmc}{cmc} - \frac{dX_2}{X_2} \right\} \quad j = a, c \quad (20)$$

$$d\mu_k = -s_k dT + v_k dP + RT \left\{ \frac{dcmc}{cmc} + \frac{dX_2}{X_2} \right\} \quad k = b, d \quad (21)$$

Sustituyendo (20) y (21) en la ecuación fundamental (19) obtenemos la expresión (22)

$$-s^M dT + v^M dP - \sum_j N_j^M \left\{ -s_j dT + v_j dP + RT \left[\frac{dcmc}{cmc} - \frac{dX_2}{X_2} \right] \right\} - \sum_k N_k^M \left\{ -s_k dT + v_k dP + RT \left[\frac{dcmc}{cmc} + \frac{dX_2}{X_2} \right] \right\} = 0$$

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

Podemos definir la variación de cualquier magnitud termodinámica, “y”, asociada a la formación de la micela como:

$$\Delta^M y = \frac{y^M}{N_t^M} - [X_1^M (\alpha_{1a} y_a + \alpha_{1c} y_c) + X_2^M (\alpha_{2b} y_b + \alpha_{2d} y_d)] = \frac{y^M}{N_t^M} - [X_1^M y_1 + X_2^M y_2]$$

Donde

$$X_i^M = \frac{N_i^M}{N_1^M + N_2^M} = \frac{N_i^M}{N_t^M} \quad i=1,2$$

Teniendo en cuenta esta nueva definición la ecuación (22) puede reescribirse:

$$\frac{RT}{cmc} [(\alpha_{1a} + \alpha_{1c}) X_1^M + (\alpha_{2b} + \alpha_{2d}) X_2^M] dcmc = -\Delta^M s dT + \Delta^M v dP + RT \left[(\alpha_{1a} + \alpha_{1c}) \frac{X_1^M}{X_1} + (\alpha_{2b} + \alpha_{2d}) \frac{X_2^M}{X_2} \right] dX_2 \quad (24)$$

A partir de esta última ecuación podemos obtener la entropía de micelización, el volumen de micelización y la concentración del tensioactivo 2 en la micela mixta, que están dados por las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \Delta^M s &= -\frac{RT}{cmc} [\alpha_1 X_1^M + \alpha_2 X_2^M] \left(\frac{\partial cmc}{\partial T} \right)_{P, X_2} \\ \Delta^M v &= \frac{RT}{cmc} [\alpha_1 X_1^M + \alpha_2 X_2^M] \left(\frac{\partial cmc}{\partial T} \right)_{T, X_2} \\ X_2^M &= \frac{X_2 \alpha_1 \left[1 - \frac{X_1}{cmc} \left(\frac{\partial cmc}{\partial X_2} \right)_{T, P} \right]}{\alpha_2 X_1 + \alpha_1 X_2 - (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{X_1 X_2}{cmc} \left(\frac{\partial cmc}{\partial X_2} \right)_{T, P}} \end{aligned} \quad (25)$$

Donde $\alpha_1 = \alpha_{1a} + \alpha_{2a}$, $\alpha_2 = \alpha_{2b} + \alpha_{2d}$ y X_1 y X_2 son las fracciones molares de los tensioactivos del sistema.

Este modelo que ha sido desarrollado para mezclas de tensioactivos, también puede ser utilizado para un sistema con alcohol, agua y tensioactivo. Como quedó expresado en este capítulo, los alcoholes se comportan como co-tensioactivos. Para

poder aplicar correctamente las expresiones anteriores, vamos a modificarlas de forma conveniente [32,33], para ello escribimos la molalidad total en función de las fracciones molares, de la forma:

$$m_t = \frac{m_s}{X_s} = \frac{m_a}{X_a} \quad (26)$$

Donde X_s y X_a representan las fracciones molares de tensioactivo y alcoholes en el sistema tensioactivo-alcohol (índices 1 y 2 en la ecuación de Motomura)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln cmc}{\partial X_a} &= \frac{\partial \ln m_t}{\partial X_a} = -\frac{\partial \ln m_t}{\partial X_s} = \frac{\partial \ln(m_s / X_s)}{\partial X_a} = -\frac{\partial \ln(m_s / X_s)}{\partial X_s} = -\frac{X_s}{m_s} \left[\frac{1}{X_s} \frac{\partial m_s}{\partial X_s} - \frac{m_s}{X_s^2} \right] = \\ &= -\frac{X_s}{m_s} \left[\frac{1}{X_s} \frac{\partial m_s}{\partial X_s} - \frac{m_s}{X_s^2} \right] = \frac{1}{X_s} - \frac{\partial \ln m_s}{\partial X_s} = \frac{1}{X_s} + \frac{\partial \ln m_s}{\partial X_a} \end{aligned} \quad (27)$$

Sustituyendo (27) en la expresión (25) y teniendo en cuenta que $\alpha_1=1$, ya que el alcohol no se disocia, se obtiene:

$$X_a^M = \frac{\alpha_s X_a X_s \left(\frac{\partial \ln m_s}{\partial X_s} \right)_{T,P}}{1 + X_a X_s (1 - \alpha_s) \left(\frac{\partial \ln m_s}{\partial X_a} \right)_{T,P}} \quad (28)$$

O, lo que es lo mismo;

$$X_a^M = \frac{-\alpha_s X_a X_s \left(\frac{\partial \ln m_s}{\partial X_a} \right)_{T,P}}{1 + X_a X_s (1 - \alpha_s) \left(\frac{\partial \ln m_s}{\partial X_a} \right)_{T,P}} \quad (29)$$

De la misma forma se puede calcular Δ^M_s :

$$\Delta^M_s = -\frac{RT}{cmc} \left[\alpha_s - X_a^M (1 - \alpha_s) \right] \left(\frac{\partial cmc}{\partial T} \right)_{P, X_2} \quad (30)$$

2.8. Bibliografía

- [1] D. H. Everett, "Basic principles of colloid science" (1994) Royal Society of Chemistry. London
- [2] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter "Colloidal Dispersions" (1989) Cambridge University Press.
- [3] D. F. Evans, H. Wennerström "The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry and
- [4] R. J. Hunter "Foundations of Colloid Science Vol I" (1995) Clarendon Press. Oxford.
- [5] J. A. Babor, J. I. Ibarz, "Química General Moderna" (1935) Manuel Marín Y Cía. Barcelona
- [6] L. Pauling, "Química General" Aguilar, S.A. (1970) Madrid.
- [7] D. J. Shaw "Introduction to Colloid and Surface Chemistry" (1989) Charendon Press. Oxford.
- [8] M. L. Corrin, J. Colloid Sci. 3 (1948) 333
- [9] R. J. Williams, J. N. Philips, K. J. Mysels, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 728
- [10] J. N. Philips, Trans. Faraday Soc. 61 (1955) 561
- [11] P. Mukerjee, K.J. Mysels, "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems" National Standard Reference Data Service, Vol 36 U.S. National Bureau of Standards (1971) Washington D.C.
- [12] C. Tanford, "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes" (1980) John Wiley & Sons Ltd. New York.
- [13] H. B. Klevens J. Am. Oil Chem. Soc. 30 (1953) 74
- [14] K. Shinoda, "Colloidal Surfactants" Academic Press. New York, 1963, Capítulo 1.
- [15] E. H. Crook, D. B. Fordyce, Trebi G.F. J. Phys. Chem., 67 (1963) 1987
- [16] B. Jonson, B. Lindman, K. Holmberg, B.Kronberg, "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution" (1998) John Wiley & Sons Ltd. New York.
- [17] C. J. La Mesa, J. Phys. Chem., 94 (1990) 323
- [18] N. Muller, Langmuir 9 (1993) 96
- [18] D. J. Mitchell, B. W. Ninham, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 77 (1981) 601.
- [19] K. A. Dill, P. J. Flory, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 78 (1981) 676
- [20] D. Y. C. Chan, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, B. A. Pailthorpe "Water a Comprehensive Treatise" Vol 6, Plenum Press (1979) New York.

Capítulo 2: Consideraciones teóricas de los tensioactivos en disolución

- [21] D. Myers, "Surfactant Science and Technology" (1992) VCH Publishers, Inc. New York
- [22] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 72 (1976) 1925.
- [23] D. G. Hall, Trans. Faraday Soc. 66 (1970) 1351
- [24] D. G. Hall, Kolloid Z 250 (1972) 895
- [25] K. Shinoda, E. Hutchinson, J. Phys. Chem., 66, 4 (1962) 577
- [26] R. Zana, S. Yiv, C. Strazielle, P. Lianos, J. Colloid Int. Sci., 80, 1 (1981) 208.
- [27] H. A. Evans, J. Chem. Soc., (1956) 579.
- [28] J. W. Mc Bain, Trans. Faraday Soc. 9 (1913) 99
- [29] P. Mukerjee, Adv. Colloid Int. Sci., 1, (1967) 241
- [30] K. Motomura, S. Iwanaga, S. Uryu, H. Matsukiyo, M. Yamanaka, R. Matuura, Colloid Surfaces, 9 (1984) 19
- [31] D. Attwood, V. Mosquera, J. Rodriguez, M. García, M. J. Suárez, Colloid Polym. Sci., 272 (1994) 584
- [32] A. Castedo, J. L. Del Castillo, M. J. Suárez-Fillo, J. R. Rodríguez, J. Colloid Int. Sci., 196 (1997) 148.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y MATERIALES

3.1. Técnicas

3.1.1 Conductivimetría

Al contrario que en los metales, donde los cationes se hallan en una disposición rígida y solamente los electrones móviles transportan la carga, en las disoluciones electrolíticas tanto aniones como cationes tienen movimiento libre, y por tanto ambos poseen la capacidad de portar carga eléctrica. La palabra “electrolito” fue introducida en el lenguaje científico por el físico autodidacta inglés Michael Faraday, que le dio el siguiente significado: “Electrolito es el sistema líquido capaz de conducir electricidad” [1].

En la actualidad, el concepto de electrolito ha variado un poco y se considera como tal a cualquier sustancia, que careciendo de carácter metálico, y tanto en estado fundido como en disolución es capaz de conducir la corriente eléctrica, es decir, se denomina electrolito a la sustancia disuelta

De lo dicho en el párrafo anterior, se deduce que la capacidad de una disolución para transportar corriente, depende del número de aniones y cationes presentes, y por la

facilidad con la que se muevan, esto es, de sus movibilidades [2], lo que es especialmente importante cuando se trata con sales tensioactivas, dado que a partir de una determinada concentración, cmc, se forman los agregados micelares y por tanto un cambio de la conductividad eléctrica frente a la concentración de tensioactivo [3].

Ese cambio brusco de la conductividad, debido a la menor movilidad de las micelas, permite la visualización de dos regiones perfectamente definidas, la pre y post micelar. El cálculo de la cmc se reduce, entonces, a evaluar la intersección de las rectas que representan la variación de la conductividad con la concentración.

En el caso de disoluciones, suele resultar de interés el cociente entre la conductividad específica y la concentración. Este cociente recibe el nombre de conductividad equivalente o molar. Sus unidades dependen de aquellas en las que se exprese la concentración.

Principio del método

Las medidas de conductividad eléctrica de las disoluciones se realiza mediante un puente de Wheastone para medir resistencias, tal y como se muestra en la figura 1.

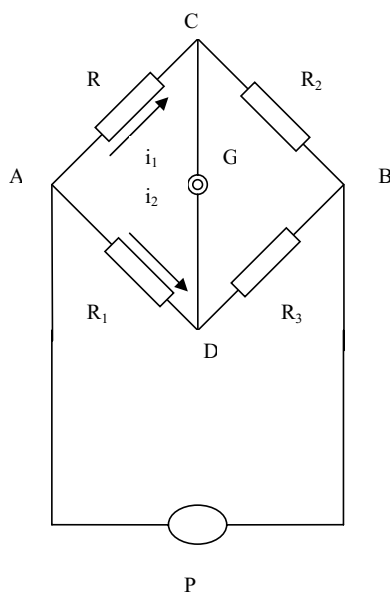


Fig 1 Puente de Wheastone

Capítulo 3: Técnicas experimentales y materiales

El generador empleado tiene que ser de corriente alterna, ya que si no, se produciría la fijación de cargas de signo opuesto en las proximidades de cada electrodo, dando lugar a una electrólisis.

Un circuito así constituido cumple la ley de Ohm; es decir, la corriente que fluye a través de la célula es proporcional a la diferencia de potencial entre los bornes de dicha célula, siendo, por tanto posible asignar una resistencia a la disolución en el interior de la célula, de la misma forma que se le asigna a un conductor metálico de longitud l .

La resistencia R que es una magnitud “extensiva”. Cuanto más largo es el conductor, más resistencia. Cuanta mayor es la sección, menor resistencia presenta. Esto es:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1)$$

donde ρ es la resistividad de la sustancia. La conductividad, κ , se define como el recíproco de la resistividad:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA} \quad (2)$$

Debido a los valores de la conductividad específica para las disoluciones de tensioactivos, las unidades que se emplean son μScm^{-1} . El Siemen (S) es la unidad de conductancia eléctrica, magnitud inversa a la resistencia, en el sistema internacional, que se define como: la conductancia de un conductor cuya resistencia es de un ohmio.

Procedimiento experimental

El conductivímetro utilizado es de la casa Kyoto electronics, modelo CM-117, su fundamento está en la determinación de la resistencia eléctrica, R , de un volumen bien definido de disolución, mediante un puente de Wheastone .

Cuando el potencial de los puntos C y D (Fig 1) sea el mismo, la corriente que circula por el galvanómetro será nula y el puente estará equilibrado. En ese caso la misma intensidad i_1 circula por las ramas AC y CB; análogamente, i_2 será la corriente que pasa por AD y DB. Por lo tanto la resistencia problema, R se obtendrá como:

$$\frac{R}{R_2} = \frac{R_1}{R_3} \Rightarrow R = R_2 \frac{R_1}{R_3}$$

En la medida de la conductividad es necesario calibrar el dispositivo, utilizando para ello, una disolución de conductividad conocida, determinando, de este modo, la llamada constante de la célula [4].

Para la determinación de la cmc, se ha preparado una disolución de concentración aproximadamente dos veces la concentración critica estimada. Se introduce una cantidad de esa disolución en la célula de medida. Debe señalarse que esta célula fue diseñada por nuestro grupo con objeto de optimizar el tensioactivo, para ello el radio de la base es considerablemente más pequeño que el correspondiente a su parte central y superior, tal y como se muestra en la foto 1.

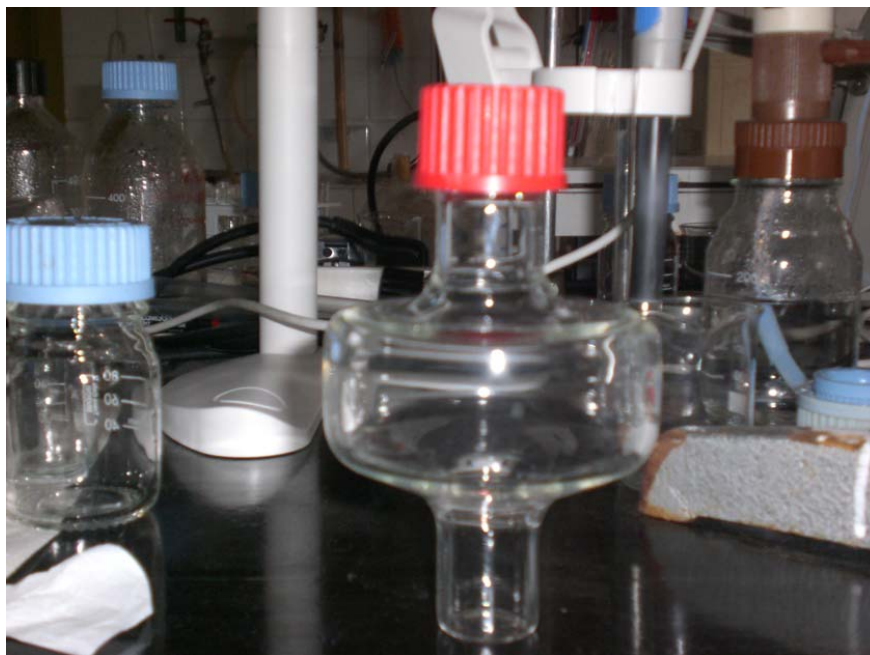


Foto 1 Célula de medida de conductividades

Por medio de un dosificador, previamente calibrado, que inyecta 2ml de agua por cada pulso se diluye continuamente la muestra, mientras se mide la conductividad, a la temperatura deseada. Cuando la muestra se ha diluido por debajo de la cmc, tendremos una serie de puntos que nos darán la dependencia de la conductividad específica frente a las concentraciones por encima y debajo de la cmc. A partir de ahí se calcula la cmc por la intersección de las rectas que resultan del ajuste lineal de los puntos que caracterizan ambas regiones (pre y post micelar). En la zona de cmc se aprecia una leve curvatura, por lo que los puntos allí situados deben ser desechados en el proceso de ajuste numérico. Aunque el conductímetro Kyoto CM-117 incluye termómetro, la temperatura de la muestra fue controlada mediante un baño termostático del casa Julabo de precisión $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. En la foto 1 se muestra el conductímetro con el que se han obtenido los datos que se ofrecen en la presente memoria.



Foto 2 Conductivímetro, baño termostático y dosificador

3.1.2 Densimetría

Como ya queda dicho, en la región donde las micelas comienzan a formarse se produce un cambio abrupto de las propiedades físicas. La densidad no es ajena a ello, por lo que su medida constituye un método en teoría adecuado para la obtención de la cmc, decimos en teoría, porque la diferencia de pendientes de las rectas que representan las zonas pre y post micelares son, algunas veces, pequeñas; haciendo por tanto inviable la determinación de la concentración micelar crítica. La determinación de la densidad, por ende, se utiliza no tanto para la obtención de la cmc como para la determinación de otras magnitudes útiles para la caracterización de los tensioactivos, tales como; el volumen molar aparente del soluto y el de exceso de la disolución, cuyo conocimiento también es de gran utilidad para la caracterización del tensioactivo [5]

Principio del método

El método utilizado es el de tubo vibrante. Su fundamento es la determinación de los períodos de oscilación de un pequeño diapason que contiene la muestra líquida, y que se halla bajo la acción de una excitación eléctrica o magnética.

El oscilador está formado por un tubo de vidrio hueco en forma de “U” (La dirección de oscilación es perpendicular al plano del diapason, tal como se muestra en la figura 2. La medida principal del dispositivo se basa en el cambio de la frecuencia natural del oscilador, que sólo se ve afectada por la fracción de volumen de líquido o gas que ocupa la parte del tubo susceptible de vibrar, sin importar que el tubo se prolongue más o menos. De ahí, que resulte de vital importancia llenar el tubo por completo. De esta manera el volumen que vibra es siempre el mismo, resultando innecesario hacer medidas complementarias.

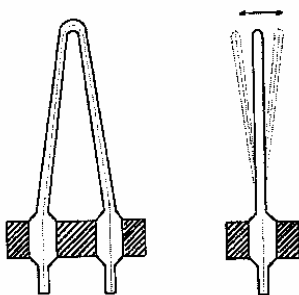


Fig 2. Tubo densímetro

Para explicar el método vamos a utilizar un modelo mecánico: el oscilador lineal o armónico. Como es sabido se denomina de este modo a un sistema mecánico que realiza pequeñas oscilaciones alrededor de su posición de equilibrio. Tomemos el caso más sencillo; que es el que tiene un solo grado de libertad; es decir, su posición viene determinada por la elongación de una sola variable (la “ x ”, por ejemplo).

La ecuación diferencial asociada a este sistema es:

Capítulo 3: Técnicas experimentales y materiales

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{k}{M} \quad (4)$$

Siendo M la masa del oscilador y k la constante de elasticidad del mismo. La solución de esa ecuación diferencial corresponde a un movimiento periódico, cuyo período es:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{M}{k}} \quad (5)$$

Cuando llenamos el tubo de disolución su masa será igual a:

$$M = m + \rho V \quad (6)$$

donde m es la masa del tubo vacío, V el volumen ocupado por la disolución y ρ su densidad, si elevamos la expresión (6) al cuadrado, teniendo en cuenta la nueva masa del tubo

$$T^2 = 4\pi^2 \frac{m}{k} + 4\pi^2 \frac{V}{k} \rho \quad (7)$$

Llamando $A = \frac{4\pi^2 m}{k}$ y $B = \frac{4\pi^2 V}{k}$ respectivamente, podemos expresar la densidad en función de dichas constantes:

$$\rho = \frac{T^2 - A}{B} \quad (8)$$

Aunque el tubo vibrante del densímetro es mecánicamente más complejo que un oscilador armónico simple, la experiencia demuestra que la relación (7) expresa a la

perfección la relación experimental entre T y ρ . Las constantes A y B se obtienen mediante calibración teniendo en cuenta los períodos de dos muestras conocidas, normalmente agua destilada y aire [6].

Procedimiento experimental

Para las medidas de densidad y velocidad del sonido se ha utilizado un densímetro con el método de tubo U oscilante, Anton Para modelo DMA 5000. La temperatura se controla mediante efecto Peltier con una resolución de $0,001^{\circ}\text{C}$, para ello el equipo incorpora dos termómetros de Pt integrados en el sistema, la precisión del DMA 5000 es: de 10^{-6} g/cm^3 , para la densidad, $0,1 \text{ m/s}$ para la velocidad del sonido. Este modelo incluye una pequeña bomba de aire que facilita el secado del oscilador.

El proceso de medida propiamente dicho es el que a continuación se detalla. En primer lugar se limpiará el tubo vibrante con agua destilada y se secará a continuación. En segundo lugar se calibrará el equipo con los datos de la densidad del aire, para lo cual debe de medirse previamente presión atmosférica, ya que la densidad del aire es función de ella; se mide, asimismo, la densidad del agua destilada. Este calibrado previo queda memorizado en el aparato, no necesitándose volver a realizarlo durante toda la sesión de medida, excepto por sospecha de variación de algún parámetro. Se volverá a repetir el primer paso, es decir, lavar y secar. Después de esto, introducimos las muestras, previamente preparadas, que deseamos medir. Este paso es transcendental, ya que la penetración de burbujas de aire hace que la medida sea inestable y por tanto inservible. Para minimizar la probabilidad de su aparición, se somete, tanto a las muestras, como al agua que sirvió para calibrar, a un baño ultrasónico para destruir las micro burbujas que puedan tener de forma natural.

Gracias al calibrado antedicho, el sistema calcula las constantes A y B descritas en (7), proporcionando directamente el valor de la densidad a la temperatura requerida, sin necesidad de más cálculos posteriores.

3.1.3 Velocidad del sonido

La velocidad del sonido es una magnitud eficaz para la determinación de la concentración micelar crítica. Además combinada con las medidas de densidad nos permiten obtener la compresibilidad adiabática utilizando la ecuación de Laplace que relaciona ambas variables.

La ecuación de Laplace surge de la necesidad de ligar la ecuación de continuidad con la ecuación de Euler que rigen la propagación de las ondas sonoras en el seno de un fluido. Para obtenerla vamos a considerar el caso de un fluido ideal (viscosidad nula) e inicialmente en reposo. Las ecuaciones que rigen este modelo serán :

$$\text{Ecuación de continuidad: } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (9)$$

$$\text{Ecuación de Euler: } \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \left(\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} p \quad (10)$$

Además por ser el fluido ideal su flujo es isentrópico, es decir en el movimiento del mismo no se produce intercambio de calor (proceso adiabático), por tanto otra ecuación se añade a las anteriores:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = 0 \quad (11)$$

Donde ρ , p , \vec{v} y s son la densidad del fluido, la presión, la velocidad y la entropía por unidad de masa, suponemos que el fluido está inicialmente en reposo, $v_0 = 0$.

Aunque hemos idealizado el sistema, sigue siendo muy compleja la resolución de las ecuaciones anteriores, por tanto vamos a linealizarlas utilizando el método de pequeñas perturbaciones, es decir consideraremos que las magnitudes que gobiernan el fluido pueden expresarse linealmente como una componente independiente de las variables espaciales y temporales y otra pequeña dependiente de ellas, esto es:

Capítulo 3: Técnicas experimentales y materiales

$$\begin{aligned}\rho(r,t) &= \rho_0 + \rho'(r,t) \\ p(r,t) &= p_0 + p'(r,t) \\ \vec{v}(r,t) &= \vec{v}'(r,t)\end{aligned}\tag{12}$$

Donde los subíndices cero indican el valor base o de equilibrio. Sustituyendo las expresiones (12) en la ecuación de continuidad (9) queda:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_0 + \rho') + (\rho_0 + \rho') \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$$

Tomando únicamente términos de primer orden:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho' + \rho_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{v}' = 0\tag{13}$$

Sustituyendo también en la ecuación de Euler, teniendo en cuenta que $\rho' \ll \rho_0$ y tomando únicamente términos de primer orden:

$$\frac{\partial \vec{v}'}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} p'\tag{14}$$

Las ecuaciones (13) y (14) no forman un sistema cerrado, necesitamos una ecuación adicional que nos ligue ciertas magnitudes, por ejemplo $p = p(\rho, s)$, desarrollando esta función en serie de potencias de primer orden en un entorno ρ_0 tendremos:

$$p = p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s (\rho - \rho_0) \Rightarrow p - p_0 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s (\rho - \rho_0)$$

Como $p = p_0 + p'$ y $\rho = \rho_0 + \rho'$ resulta:

$$p' = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \rho' \Rightarrow p' = a^2 \rho'\tag{15}$$

Donde hemos llamado a^2 a la derivada parcial de la presión con la densidad a entropía constante, ahora podemos acometer la resolución de las ecuaciones (13) y (14), para ello tomamos la divergencia de (14)

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \vec{v}' = -\frac{1}{\rho_0} \nabla^2 p' \quad (16)$$

Despejando $\vec{\nabla} \vec{v}'$ de la ecuación (13) y utilizando (15) se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} \vec{\nabla} \vec{v}' = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p'}{\partial t} \\ p' = a^2 \rho' \end{array} \right\} \Rightarrow \vec{\nabla} \vec{v}' = -\frac{1}{\rho_0 a^2} \frac{\partial p'}{\partial t} \quad (17)$$

Sustituyendo (17) en (16) se encuentra que:

$$\nabla^2 p' = \frac{1}{a^2} \frac{\partial^2 p'}{\partial t^2} \quad (18)$$

De la misma forma, si se deriva con respecto al tiempo la ecuación (14) y se combina con la (15) se obtiene una ecuación similar a la (18) para la velocidad.

$$\frac{\partial^2 \vec{v}'}{\partial t^2} = -\frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} \left(\frac{\partial p'}{\partial t} \right) = -\frac{a^2}{\rho_0} \vec{\nabla} \left(\frac{\partial \rho'}{\partial t} \right) = \frac{a^2}{\rho_0} \vec{\nabla} \left(\rho_0 \vec{\nabla} \vec{v}' \right) = a^2 \nabla^2 \vec{v}' \Rightarrow$$

$$\nabla^2 \vec{v}' = \frac{1}{a^2} \frac{\partial^2 \vec{v}'}{\partial t^2} \quad (19)$$

Se puede observar que tanto la ecuación (18) como la (19) tienen la forma clásica de la ecuación de una onda para la presión como para la velocidad del fluido, por tanto la constante a^2 ha de ser necesariamente la velocidad de la propia onda, esto es del sonido.

Para conocer su valor es necesario conocer el medio en el que se propaga, veamos:

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial \left(\frac{\Delta m}{\Delta V} \right)} \right)_s = \frac{1}{\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta m}{\Delta V} \right)}{\partial p} \right)_s} = \frac{1}{\frac{-\Delta m}{(\Delta V)^2} \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p} \right)_s} = \frac{1}{\left(\frac{\Delta m}{\Delta V} \right) \left(-\frac{1}{\Delta V} \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p} \right)_s \right)}$$

La expresión $-\frac{1}{\Delta V} \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p} \right)_s$ denomina coeficiente de compresibilidad

adiabático y se denota por κ_s la expresión anterior puede reescribirse de la forma:

$$a^2 = \frac{1}{\rho \kappa_s} \quad (20)$$

y se conoce como ecuación de Laplace; de ella se deduce que a mayor coeficiente de compresibilidad (el medio es más “blando”) menor velocidad de propagación del sonido.

Numerosos investigadores [7-9] han realizado estudios de compresibilidad de las disoluciones mediante medidas simultáneas de densidad y velocidad del sonido.

Principio del método

El dispositivo envía un pulso eléctrico de corta duración que excita un transductor que envía una onda sonora de alta frecuencia. Esta onda, viaja a través de la muestra líquida hasta un dispositivo reflector, que dirige la onda hacia un segundo transductor que actúa como receptor y convierte el ultrasonido en otra señal eléctrica. Cuando llega una onda reflejada, se envía inmediatamente otra, estableciéndose así una serie de pulsos repetidos. La medida del desfase entre las señales eléctricas enviada y recibida, permite conocer la velocidad con la que viajó el ultrasonido.

Tal como se señaló anteriormente, el aparato con el que se midió la velocidad ultrasónica es el mismo que permitió medir las densidades (foto 3) y que por tanto ya fue descrito en el apartado correspondiente.

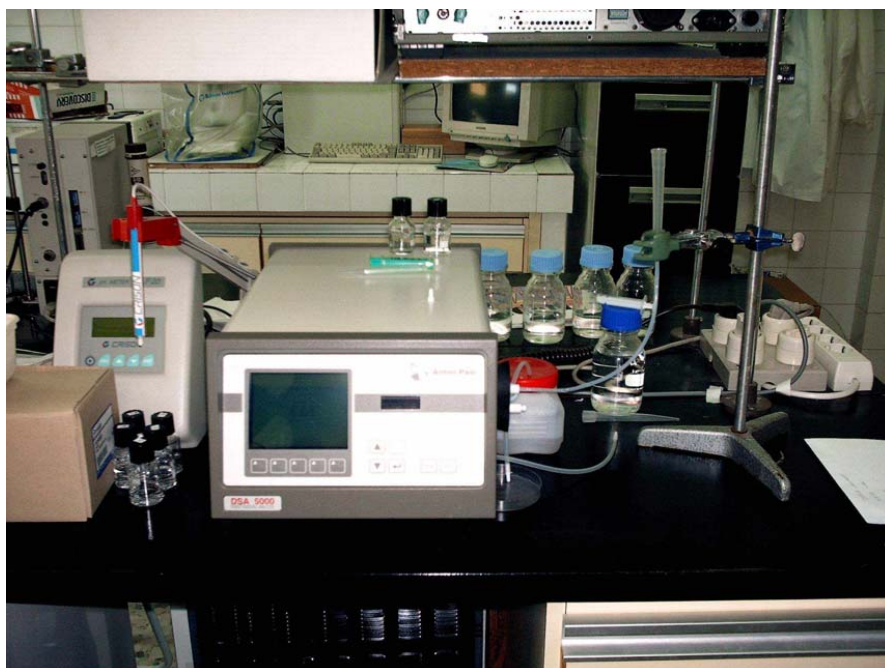
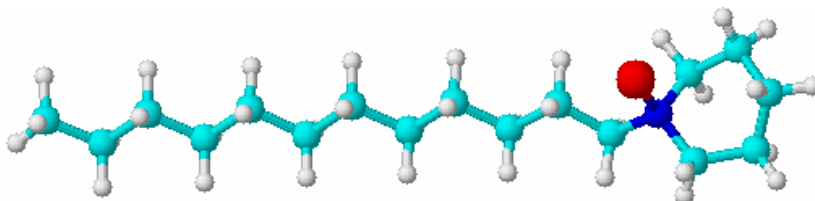


Foto 3 densímetro

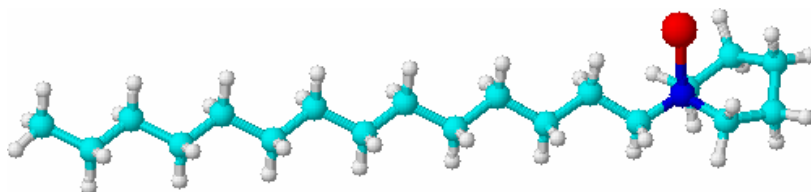
3.2. Tensioactivos utilizados

Los tensioactivos empleados para nuestro estudio han sido los siguientes:

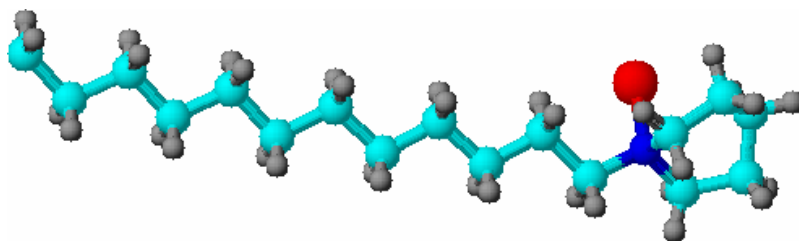
Bromuro de dodecylpiridinio (C12PBr) $C_{17}H_{30}BrN$, $M= 328,40$ g/mol (Fluka)



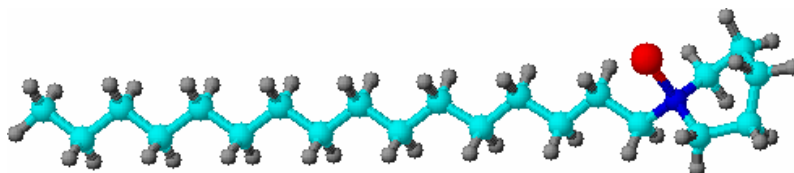
Bromuro de tetradecilpiridinio, (C14PBr), $C_{19}H_{34}BrN$, $M=356,40$ g/mol ((Dr. J. A. Seijas)



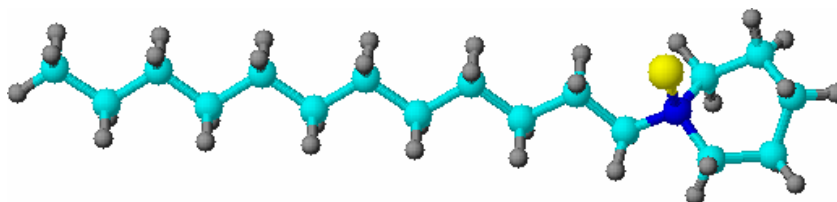
Bromuro de pentadecilpiridinio, (C15PBr), $C_{20}H_{36}BrN$, $M=370,40$ g/mol (Dr. J. Czapkiewicz)



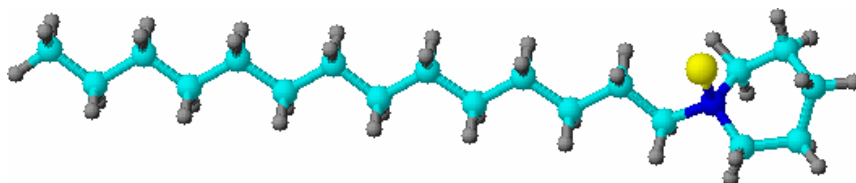
Bromuro de hexadecilpiridinio, (C16PBr), $C_{21}H_{38}BrN$, $M=384,40$ g/mol (Aldrich)



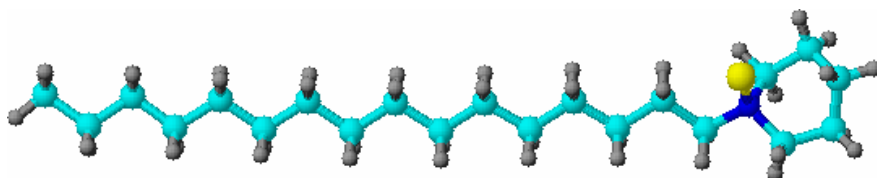
Cloruro de dodecilpiridinio, (C12PCl), $C_{17}H_{30}ClN$, $M=283,89$ g/mol (Aldrich)



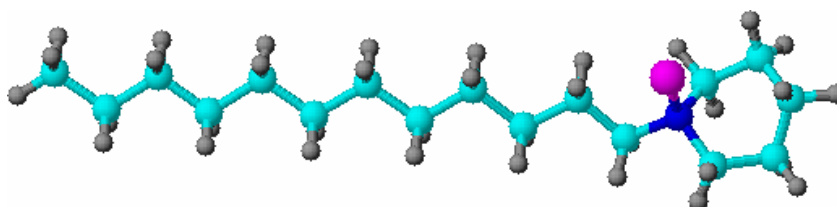
Cloruro de tetradecilpiridinio, (C12PCl) C₁₉ H₃₄ ClN, , M= 311,89 g/mol (Dr.E. Uriarte)



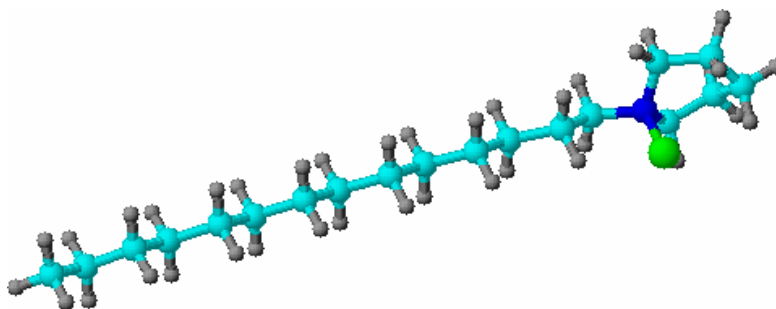
Cloruro de hexadecilpiridinio, (C16PCl) C₂₁ H₃₈ BrN, M=339,89 (Aldrich)



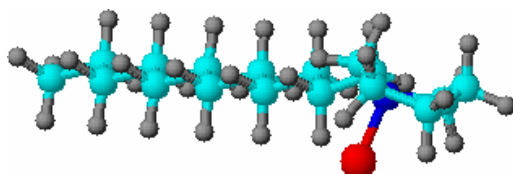
Tiocinato de dodecilpiridinio, (C12PCNS) C₁₇ H₃₀ CNS N, M= 306,52
(Dr. J. Czapkiewicz)



Nitrato de tetradeciltrimetilamonio, (C12PNO₃) C₁₇ H₃₉ NO₃ N, M= 318,47 g/mol
(Aldrich)



Bromuro de dodecilo de dimetil-étíl amonio, (C12DEABr) $C_{16}H_{36}NBr$, $M=322,37$ g/mol (Fluka)



Todos los tensioactivos que se acaban de mostrar se han analizado mediante métodos potenciométricos y termogravimétricos, encontrándose que todos ellos estaban monohidratados, por tanto en los cálculos que se realizan a lo largo de este trabajo siempre se tendrá en cuenta la molécula de agua que contiene cada uno. A continuación se detalla la síntesis de aquellos tensioactivos no comerciales.

Síntesis del tiocianato de dodecilpiridinio (Dr. J. Czapkiewicz)

Una disolución de 0,1 mol de cloruro de dodecilpiridinio (Aldrich) in 200 cm^3 de agua se trata con una disolución en exceso unas cinco veces de tiocianato de potasio.

El precipitado fue filtrado y enjuagado en una disolución de tiocianato de potasio, para evitar la disolución del precipitado. El producto, así obtenido, fue disuelto en agua caliente, y reprecipitado por adición de una disolución en exceso de tiocianato de potasio. El resultado es purificado mediante varias recrystalizaciones en agua fría, luego el tiocianato de dodecilpiridinio es secado.

Síntesis del bromuro de pentadecilpiridinio (Dr. J. Czapkiewicz)

Una mezcla de bromuro de pentadecilo (Koch-Light. Ltd), 0,1 mol y piridina, 0,15 moles en 100 cm³ de etanol de 99,5 % fue puesta a hervir en un matraz de 250 cm³.

El proceso fue interrumpida y la mezcla transferida a un baño termostático a la temperatura de 78°C, dejándola durante tres días. El disolvente fue eliminado mediante un evaporador de vacío rotatorio. El residuo fue tratado con 50 cm³ de butanona-2, el cual fue subsiguientemente evaporado, lo que posibilitó la eliminación de trazas de etanol y piridina. El residuo fue disuelto en acetona y la disolución guardada en un frigorífico.

Los cristales obtenidos fueron filtrados y purificados por repetidas recristalizaciones utilizando mezclas de acetona –dietileter. El resultado fue secado en el aire y luego en un recipiente de vacío con P₂O₅.

Síntesis del bromuro de tetradecilpiridinio (Dr. J. A. Seijas)

En un tubo de pirex se introducen 790 mg (10 mmol) de piridina seca (previamente destilada de KOH), y 2770 mg de bromuro de tetradecilo, se homogeniza la mezcla y se calienta durante tres minutos en un horno microondas ETHOS D (Milestone) controlando la potencia de 1000 w al 70%.

Una vez enfriada la mezcla de reacción se añade cloroformo hasta que se disuelve totalmente, a la disolución se le añade acetato de etilo hasta que no se observa precipitación adicional. El producto se filtra y se seca a vacío, obteniéndose 1601 mg de bromuro de tetradecilpiridinio (90,2 % de rendimiento).

Síntesis del cloruro de tetradecilpiridinio (Dr.E. Uriarte)

Una mezcla de 1-clorotetradecano, 56,50 mmol y piridina, 508,50 mmol, fue calentada a reflujo durante cuatro días. Posteriormente, se eliminó a vacío la piridina en exceso y el residuo se purificó por recristalización en acetona, obteniéndose 17,70 g (82%) de cloruro de tetradecilpiridinio, que fue caracterizado por datos espectrocópicos.

3.3 Bibliografía

- [1] J. A. Babor, J. I. Ibarz, “Química General Moderna” (1935) Manuel Marín y Cía. Barcelona.
- [2] R. A. Robinson, R. H. Stokes, “Electrolyte Solutions” (1965) Academia Press, New Cork
- [3] J. N. Philips, Trans. Faraday Soc., 61 (1955) 561.
- [4] C. B. Monk “Electrolytic Dissociation” (1961) Academic Press, London.
- [5] R. Zana, “Surfactant Solutions: New Methods of Investigation” (1987) Marcel Dekker, New York
- [6] M. R. Porter “Handbook of Surfactants” (1994) Blackie Academic & Profesional, Chapman & May, Great Britain.
- [7] K. Shigehara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 10 (1965) 1700.
- [8] D. M. Bloor, J. Cormally, E Wyn-Jones, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 80 (1984) 1915.
- [9] R. Zielinski, S. Ikeda, H. Nomura, S. Kato, J. Chem Soc., Faraday Trans. I, 84, 1 (1998) 151.



CAPITULO 4

CONDUCTIVIDAD EN COMPUESTOS DE ALQUILPIRIDINIO

4.1 Bromuros de alquilpiridinio

4.1.1 Bromuro de dodecilpiridinio (C12PBr)

La técnica de conductivimetría, cuyo fundamento ya fue explicado en un capítulo precedente, permite de una manera adecuada el cálculo de la concentración micelar crítica, debido a que la conductividad eléctrica cambia de forma abrupta cuando la autoagregación de monómeros comienza; ya que disminuye la tasa de crecimiento conducción eléctrica a través del electrolito con la concentración

Como ya hemos dicho en el capítulo 3 de la presente memoria, para realizar medidas de conductividad eléctrica se puede optar por el incremento de la concentración para cada dato experimental o por una dilución continua de una muestra concentrada de la sal. Para el presente estudio se ha optado por la dilución, pues tiene la ventaja de no tener que introducir y extraer la célula del dispositivo para cada punto experimental, reduciendo, por ende, los errores causados por la manipulación excesiva del equipo.

La concentración inicial se toma de tal forma que sea aproximadamente el doble de la concentración micelar crítica estimada; mediante una bomba dosificadora se añaden cantidades fijas de agua, midiendo la conductividad en cada inyección. Se realizan aproximadamente unas treinta agregaciones. Previamente, la célula de medida

se introduce en el baño termostático para fijar la temperatura. Al valor de la conductividad que aparece en la pantalla se le sustrae el valor de la conductividad del agua, previamente medida, y cuyo orden de magnitud es de microsiemens por cm^{-1} , finalmente se multiplica por la constante de la célula obtenida mediante el calibrado del equipo. Este calibrado se realiza midiendo las conductividades eléctricas a varias concentraciones y temperaturas de una sal cuyo valor de esta magnitud física es bien conocido. En nuestro caso la sal escogida fue el cloruro de potasio.

Los resultados para el compuesto que da título al presente epígrafe se muestran en la fig 4.1.

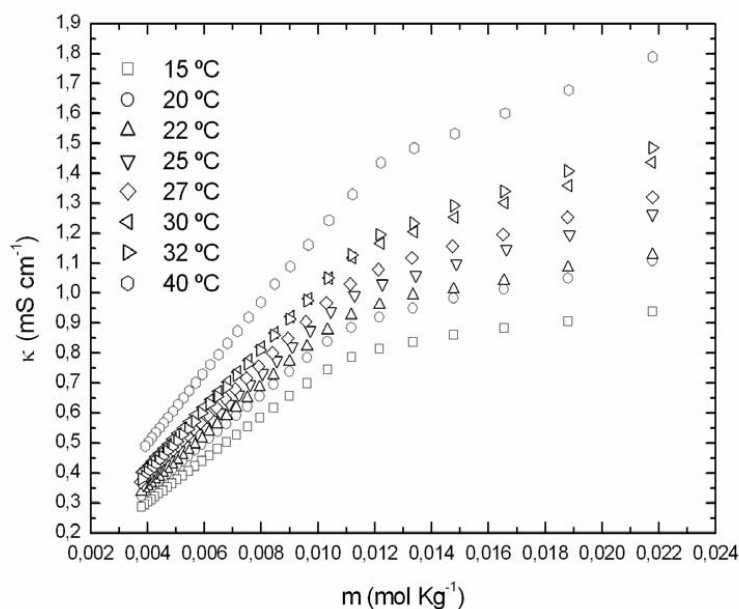


Figura 4.1: Conductividad específica frente a la molalidad del C12PBr en disolución acuosa para las temperaturas de 15, 20, 22, 25, 27, 30, 32, y 40°C

Como puede verse, en cada isoterma se produce un cambio abrupto en la pendiente de la conductividad en función de la concentración molal; lo que se asocia, normalmente, a la formación de agregados, es decir, a la concentración micelar crítica. Para estimar su valor, se procede al ajuste lineal de cada segmento, antes y después de ese cambio, la selección de los puntos de ajuste debe realizarse teniendo en cuenta que

en las proximidades de la cmc existe una curvatura y por tanto se deben desechar los que pertenezcan a ella. La cmc se considera a como la coordenada de la abscisa en el punto de corte de las rectas. En la figura 4.2 se representa lo antedicho para la temperatura de 25°C, cuya cmc alcanza un valor de 0,0112 mol kg⁻¹. Este valor está en perfecta concordancia con los datos hallados en la bibliografía para este compuesto; así Adderson y Taylor en un trabajo seminal sobre la termodinámica de este compuesto hallaron una cmc de 0.0114 mol Kg⁻¹ [1], Venable y Nauman de 0.015 mol Kg⁻¹ [2]; en la década de los años 80 Rosen et al [3] calcularon la cmc de este compuesto en 0.0113 mol Kg⁻¹. El resto de valores de otros autores se mueve en una horquilla de 0.010-0.017 mol Kg⁻¹. [4-6]. Cabe señalar que en ninguno de los trabajos de los autores citados se hace mención alguna al hecho de la hidratación de la sal, como en nuestro caso, tal y como se indica en el capítulo 3 en el apartado correspondiente a los materiales utilizados.

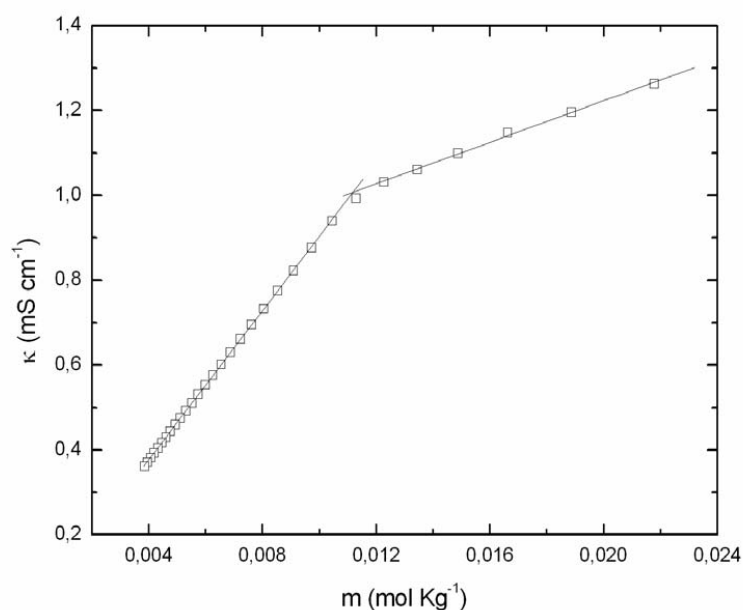


Figura 4.2: Obtención de la cmc del C12PBr a 25°C

Si se hace una representación de los valores de la cmc frente a la temperatura, se obtiene una gráfica con una forma de “U”, presentando un mínimo para este compuesto de alrededor de 24°C. Este parece ser un comportamiento general para las moléculas

Capítulo 4: Conductividad en compuestos de alquilpiridinio

tensioactivas iónicas. En efecto, la representación de la cmc frente a la temperatura pasa generalmente por un mínimo, T_m , [7]. Este comportamiento puede explicarse basándonos en las dos interacciones responsables del proceso de micelización, que son las interacciones hidrofóbicas y la ruptura de la estructura del agua [8], tal y como se describe a continuación.

En general, cuando la temperatura del sistema aumenta, la cmc disminuye inicialmente y luego aumenta. El descenso inicial de la cmc es una consecuencia directa del aumento de la hidrofobicidad de las moléculas del tensioactivo, debido a la dificultad de formar enlaces de hidrógeno a alta temperatura, disminuye la hidratación del grupo de cabeza, por lo adquiere protagonismo la cola hidrofóbica haciendo, por tanto, necesaria una menor concentración de tensioactivo para formar micelas.

Pero también, ha de tenerse en cuenta que el aumento de temperatura causa la ruptura en la estructura molecular del agua, que rodea a la molécula tensioactiva, en particular a la cadena hidrocarbonada, lo que reduce la hidrofobicidad, consecuentemente, el comienzo de la micelización tiende a ocurrir a altas concentraciones. Por tanto, la existencia de un mínimo en la gráfica de la cmc frente a la temperatura, es una consecuencia de esos efectos opuestos.

En la figura 4.3a se muestra lo explicado en los tres párrafos anteriores para el caso del C12PBr, en la que se aprecia que T_m se encuentra alrededor de los 25°C y en la 4.3b se representa el grado de ionización del presente compuesto. El grado de ionización fue obtenido como el cociente de las pendientes de las rectas resultantes del ajuste de las regiones pre y post micelar, según el método propuesto por Evans y explicado en el capítulo 2 de esta memoria. Su representación frente a la temperatura nos arroja una dependencia crecientemente lineal.

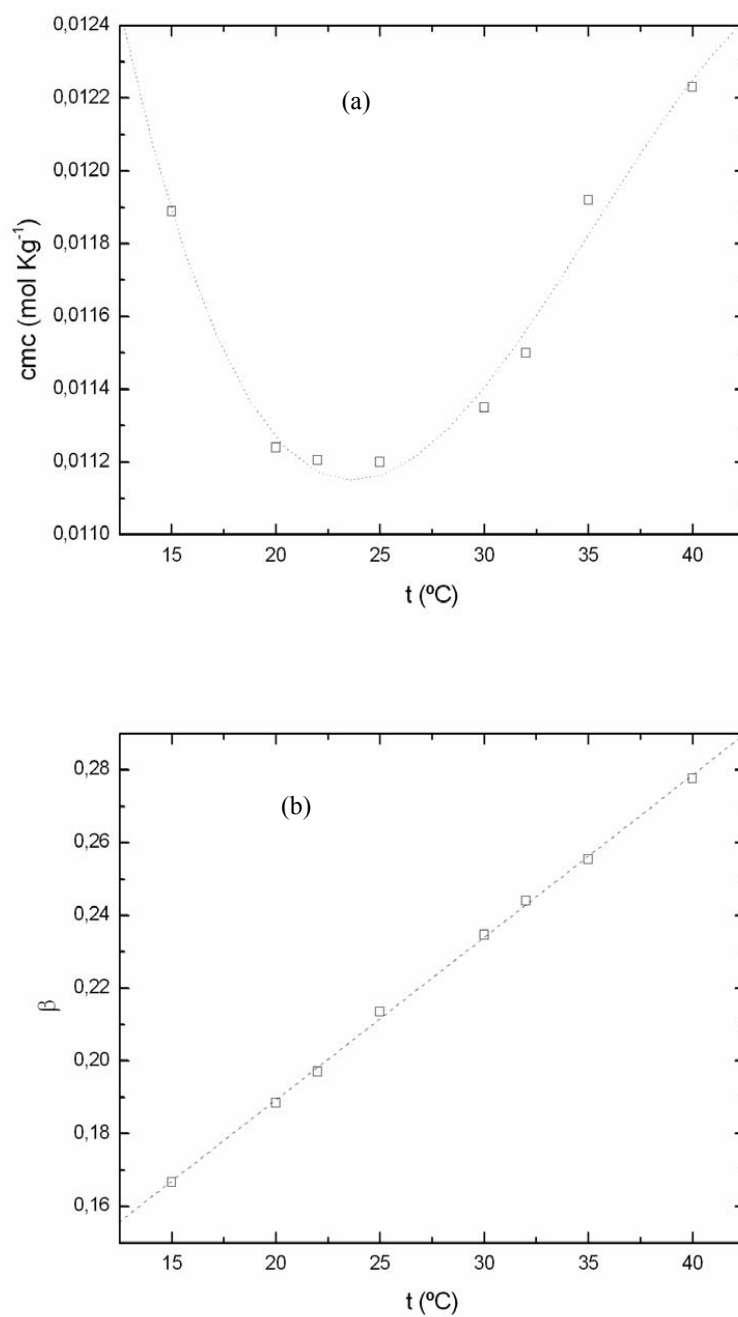


Figura 4.3 (a) cmc frente a la temperatura (b) grado de ionización para el C12PBr

Otra forma de representar los resultados anteriores es mediante la conductividad equivalente o molar, Λ , esto es, el cociente entre la conductividad específica y la concentración. Esta magnitud suele representarse frente a la raíz cuadrada de la concentración, arrojando, normalmente, una región recta en la zona premicelar y una curva en la postmicelar. En la figura 4.4, se representa Λ del tensioactivo objeto de estudio para 25°C, en la que puede apreciarse que el cambio de pendiente ocurre a la concentración antes señalada como la cmc.

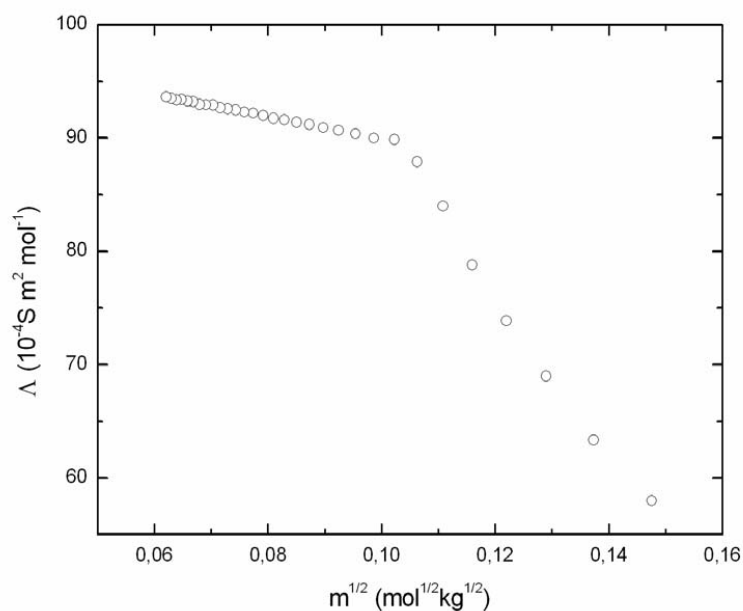


Figura 4.4 Conductividad molar frente a la raíz cuadrada de la molalidad a 25°C para el C12PBr

4.1.2 Bromuro de tetradecilpiridinio (C14PBr)

Utilizando el mismo procedimiento operativo que en el anterior compuesto piridínico, se han realizado medidas para este compuesto en las temperaturas de 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C. Cabe señalar que al tratar de medir la conductividad a 10°C, esta no presentaba variación a partir de una determinada concentración, lo que hacía imposible el cálculo de la cmc. Esto es debido a que el presente compuesto posee una temperatura

de Krafft, superior a 10°C. Como quedó dicho en otra sección de la presente memoria, la temperatura o punto de Krafft, es aquella temperatura por debajo de la cual las micelas no pueden formarse, ya que por debajo del punto de Krafft la solubilidad del tensioactivo es insuficiente para la micelización. Por encima de esa temperatura la solubilidad aumenta, dispersando gran cantidad de tensioactivo en forma micelar.

Los resultados de la cmc frente a la temperatura para este compuesto pueden verse en la gráfica 4.5

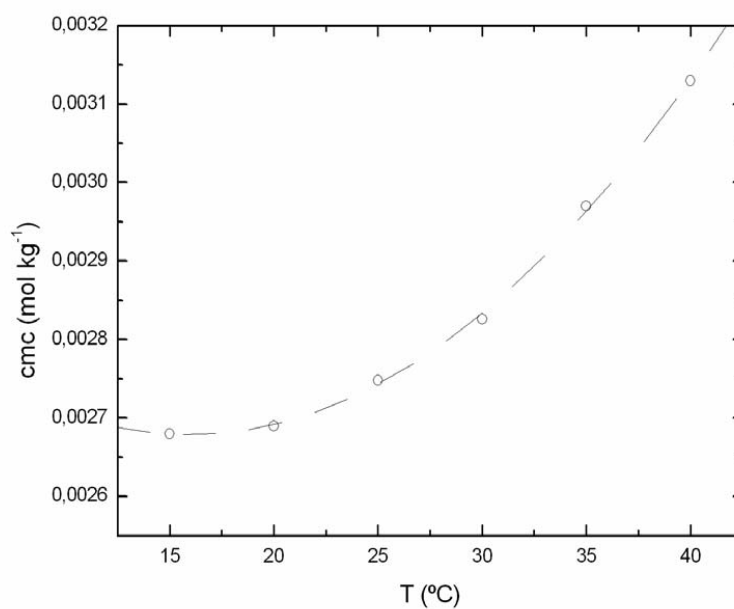


Figura 4.5 cmc frente a la temperatura para el C14PBr

El grado de ionización β de este tensioactivo frente a la temperatura se muestra en la figura 4.6.

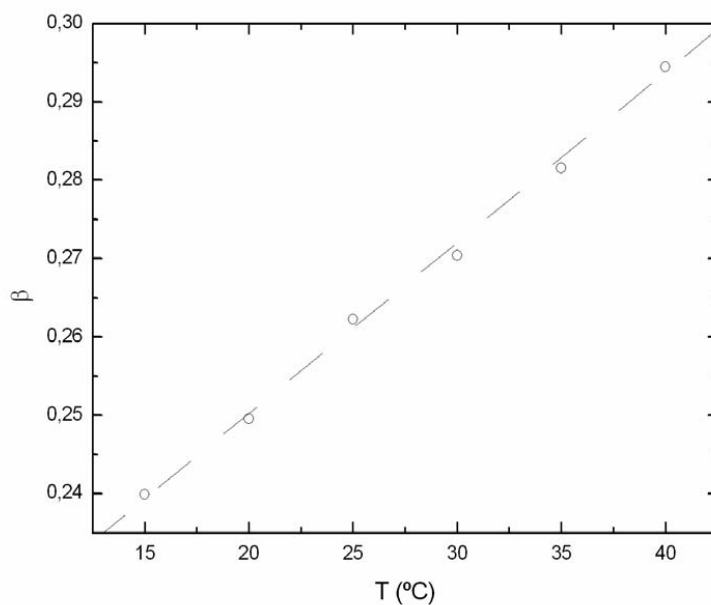


Figura 4.6 grado de ionización frente a la temperatura para el C14PBr

Los resultados para el C14PBr son muy similares a los referenciados en la literatura para la temperatura de 25°C; Skerjanc et al $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ [5], Fujio et al $2,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ [6], Bezan et al $2,72 \text{ mol l}^{-1}$ [9] y Fujio e Ikeda dan un valor de $2,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ [10].

4.1.3 Bromuro de pentadecilpiridinio (C15PBr)

El compuesto que da título a este epígrafe fue sintetizado por el Prof. Dr Jan Czapkiewicz expresamente para la realización del presente trabajo. Precisamente por no ser un compuesto comercial no es fácil encontrar datos bibliográficos sobre él, destacando únicamente el de Skerjanck [5] que trabajó con él sólo a 25°C. Por tal motivo, se procedió a la medida del punto de Krafft para establecer la temperatura de inicio de ejecución de las medidas conductivimétricas. Para tal menester, se dispuso en

la célula de medida de una disolución de C15PBr sobresaturada, preparada en agua destilada cuya temperatura era de alrededor de 4°C; dejando estabilizar la muestra se toma el valor de la conductividad a esa temperatura. Sin variación de la concentración se aumenta la temperatura gradualmente, anotando el valor de la conductividad para cada temperatura.

Los resultados se representan en una gráfica como la de la figura 4.7.

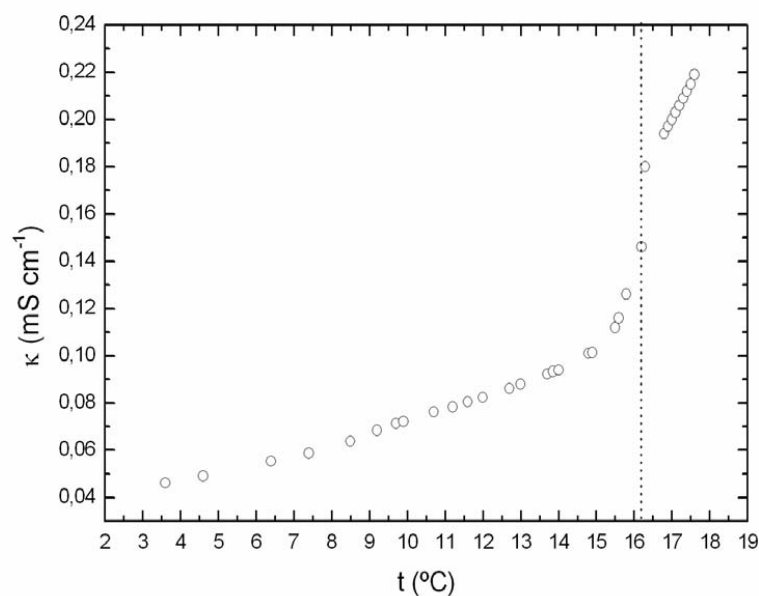


Figura 4.7 temperatura de Krafft para el C15PBr

En ella, se puede observar una primera región lineal, en la que el aumento de conductividad viene originado por un aumento en la solubilidad de la sal y por el crecimiento de la conductividad molar con la temperatura.

A continuación aparece una zona de cambio abrupto en el que el proceso dominante es el crecimiento de la solubilidad y finalmente una nueva región lineal en la cual la disolución deja de estar saturada y el aumento de la conductividad se debe al crecimiento de la conductividad molar.

Capítulo 4: Conductividad en compuestos de alquilpiridinio

Se toma como temperatura de Krafft aquella en la que la curva muestra un punto de inflexión, que en el presente caso ocurre alrededor de los 16°C. Para observar mejor este cambio en la temperatura en la gráfica 4.8 se representa la derivada de la conductividad con respecto a la temperatura frente a la propia temperatura. Se observa que en un entorno de 16 °C la función ya no es nuevamente derivable (condición de punto de inflexión de una función).

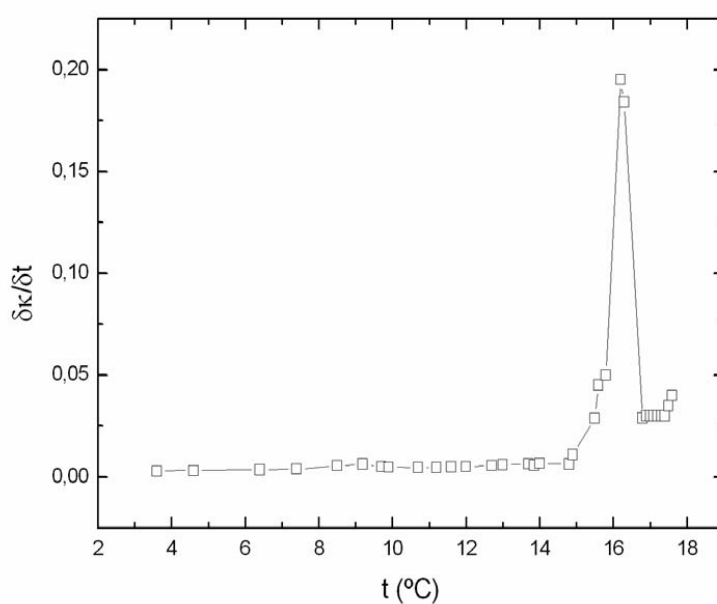


Figura 4.8 derivada de la conductividad específica con la temperatura para el C15PBr

Debido a que el punto de Krafft se encuentra sobre los 16°C, tomaremos como temperatura inicial, para el estudio de micelización del C15PBr, 17°C.

Mediante el mismo procedimiento que en las anteriores sales de piridinio, se han realizado medidas para este compuesto en las temperaturas de 17, 20, 25, 30, 35, 40°C.

En la figura 4.9 se muestra la conductividad equivalente del C15PBr frente a la raíz cuadrada de la molalidad para 25°C y en la 4.10 la curva de la cmc frente a las temperaturas medidas

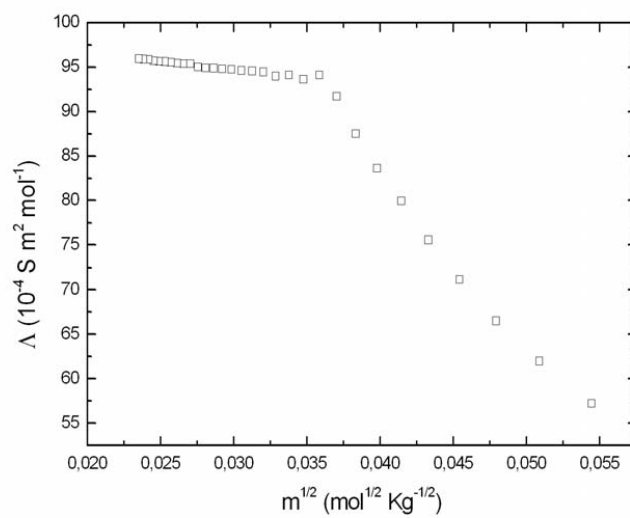


Figura 4.9 Conductividad molar frente a la raíz cuadrada de la molalidad a 25°C para el C15PBr

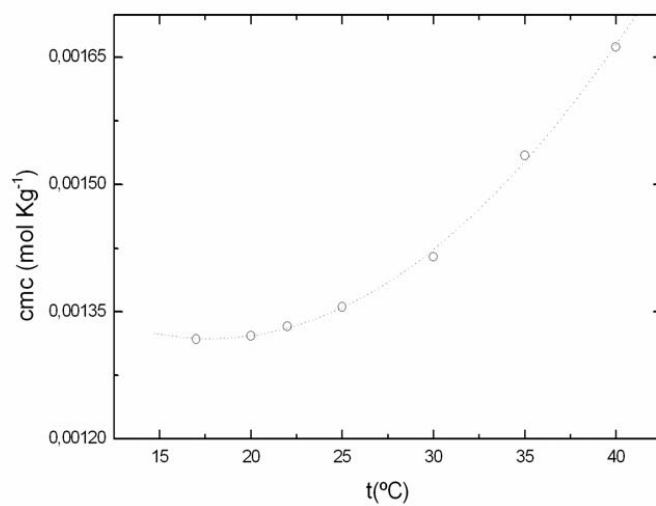


Figura 4.10 cmc frente a la temperatura para el C15PBr

El valor obtenido de la cmc para el C15PBr a 25°C es de 1,36 mmolal, que es un valor coherente con el dato que da Skerjank [5] de 0,0013 mol/l.

Siguiendo el mismo procedimiento que en los tensioactivos estudiados anteriormente, se ha calculado el grado de ionización de las micelas del C15PBr y su resultado se ha representado frente a la temperatura en la gráfica 4.11.

En ella se puede observar, como en los casos anteriores, un crecimiento lineal con la temperatura. Se trata de un comportamiento esperado, ya que la mayor temperatura implica una mayor agitación térmica y un mayor aporte de energía a la micela, por tanto la facilidad de disociación del contraión con la micela aumenta.

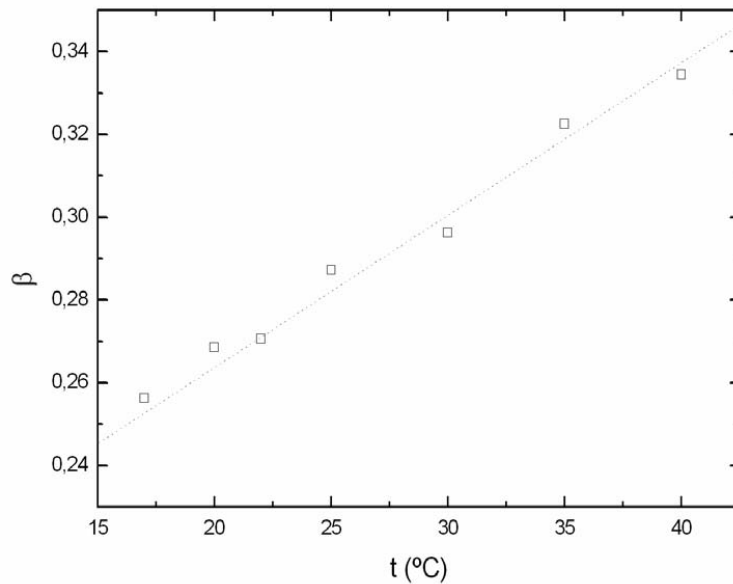


Figura 4.11 grado de ionización frente a la temperatura para el C15PBr

4.1.4 Bromuro de hexadecilpiridinio (C16PBr)

El bromuro de hexadecilpiridinio cristaliza en disolución acuosa de baja concentración a temperatura ambiente, por lo que se ha tomado como rango de temperaturas de estudio: 30, 35, 40 y 45 °C. En la figura 4.12 se representan las conductividades específicas para esas temperaturas frente a la concentración molal para el tensioactivo objeto de estudio.

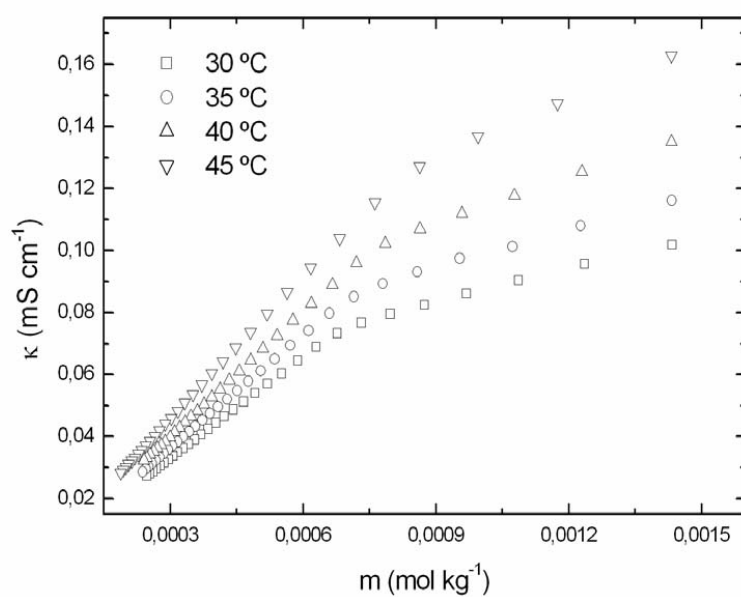


Figura 4.12: Conductividad específica frente a la molalidad del C16PBr en disolución acuosa para las temperaturas de, 30, 35, 40, 45 °

Los resultados de la cmc para cada temperatura quedan representados en la figura 4.13.

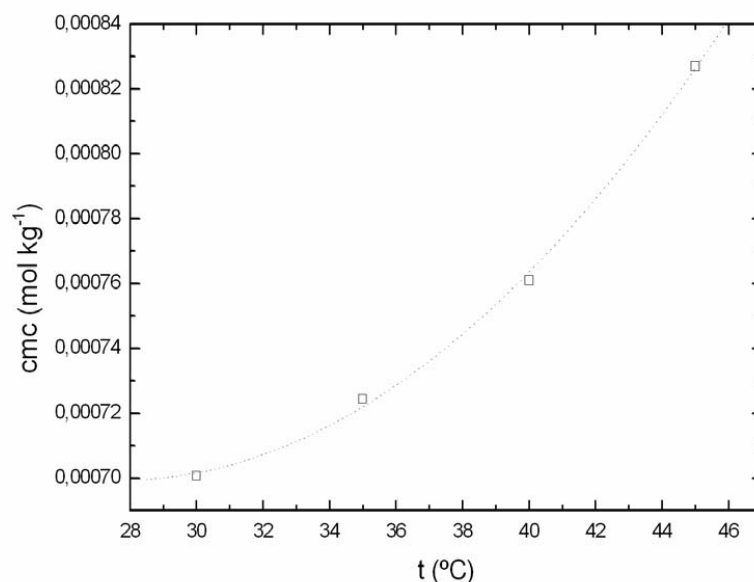


Figura 4.13 cmc frente a la temperatura para el C16PBr

Los resultados para este compuesto están en perfecta consonancia con la literatura encontrada. Es interesante señalar que Skerjanc [5] ofrece la cmc para este compuesto a 25°C, de $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; sin embargo, los otros autores que han estudiado la misma sal [6], [8] dan valores de la cmc sólo para la temperatura de 35°C y Gharibi et al [11] para 30°C y 35°C lo que refuerza nuestro resultado de cristalización a 25°C. Cabe indicar que en este último caso, los datos aportados por estos autores se desvían de un modo sustancial de los obtenidos por los otros investigadores y por nosotros mismos, tal vez se deba a algún error de impresión. En la tabla 4.1 se dan los datos bibliográficos de la cmc y en la última fila los obtenidos por nosotros en el presente trabajo.

AUTOR	CMC (C14PBr)
SKERJANK ET AL [5] (25°C) (mol l ⁻¹)	$6,4 \cdot 10^{-4}$
FUJIO ET AL [6] (35°C) (mol dm ⁻³)	$8,15 \cdot 10^{-4}$
GHARIBI ET AL [11] (30 y 35°C) (mol dm ⁻³)	$7,0 \cdot 10^{-4}$; $7,6 \cdot 10^{-4}$
GOSH ET AL [8] (35, 45, 55 y 65°C) (mol l ⁻¹)	$1,74 \cdot 10^{-3}$; $1,40 \cdot 10^{-3}$; $1,35 \cdot 10^{-3}$; $1,20 \cdot 10^{-3}$
Presente trabajo (30, 35, 40 y 45°C) (mol Kg ⁻¹)	$7,00 \cdot 10^{-4}$; $7,24 \cdot 10^{-4}$; $7,61 \cdot 10^{-4}$; $8,27 \cdot 10^{-4}$

Tabla 4.1 valores de la cmc del C16PBr según la bibliografía y presente trabajo

Por otra parte los grados de ionización para este compuesto se muestran en la figura 4.14. Como siempre, estos se calculan como la razón de las pendientes de las rectas que provienen de ajustar las partes pre y post micelar de la gráfica de la conductividad específica del tensioactivo para cada temperatura.

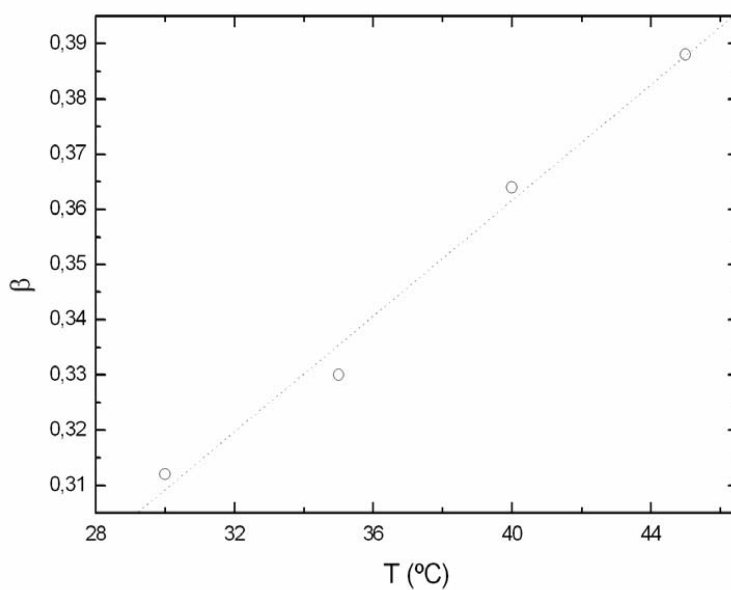


Figura 4.14 Grado de ionización frente a la temperatura para el C16PBr

4.2 Cloruros de alquilpiridinio

4.2.1 Cloruro de dodecilpiridinio (C12PCL)

Se han realizado medidas de conductividad a las temperaturas de 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30, 32, 35, 37 y 40°C. En la figura 4.15 se representan, en aras de la claridad tipográfica, las correspondientes a 15, 25, 35 y 40 °C.

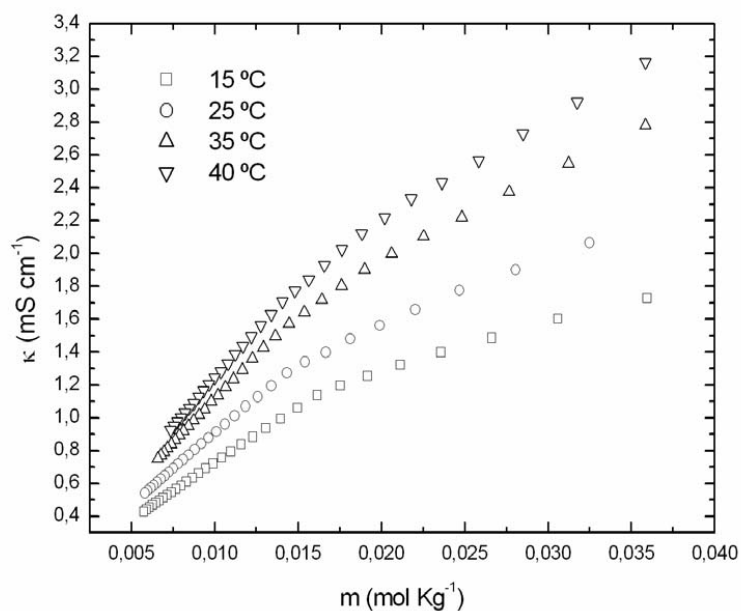


Figura 4.15 Conductividad específica frente a la molalidad del C12PCl en disolución acuosa para las temperaturas de, 15, 25, 35, 40 °C

Tanto los datos para la cmc, como los del grado de ionización concuerdan con los encontrados en la pesquisa bibliográfica [12-16]. Por ejemplo, en nuestro caso a 25°C la cmc para este compuesto es de 0.0157 mol Kg⁻¹ y β es de 0.36 y para Maeda et al son de 0,0163 mol dm⁻³ y 0,34 respectivamente [13] y para Fisicaro et al 0,015 mol Kg⁻¹ para la cmc [4] .

En la figura 4.16 se representan las cmc_s para todas las temperaturas objeto de estudio y en la 4.17 los grados de ionización en función de la temperatura. Se puede observar, en

la figura 4.16, un mínimo correspondiente a la temperatura de 27°C aproximadamente.

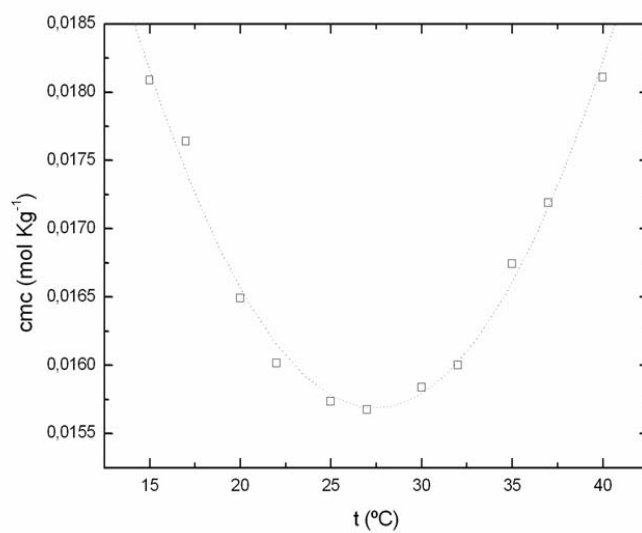


Figura 4.16 cmc frente a la temperatura para el C12PCl

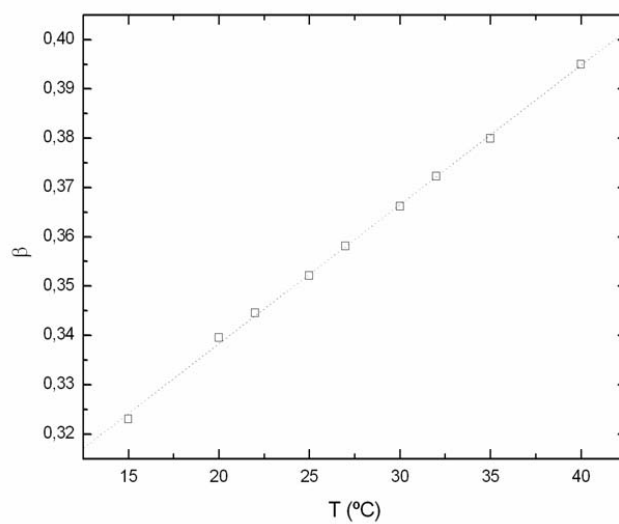


Figura 4.17 grado de ionización frente a la temperatura para el C12PCl

4.2.2 Cloruro de tetradecilpiridinio (C14PCl)

La siguiente cadena de la familia de los piridinius con contraión de cloro que se ha caracterizado, ha sido la que contiene catorce carbonos en su cadena hidrofóbica. Las medidas de conductividad para esta sal fueron hechas para las temperaturas de 15, 20, 25, 30, 35, 40 °C

En la figura 4.18 se muestran las conductividades específicas para esas temperaturas.

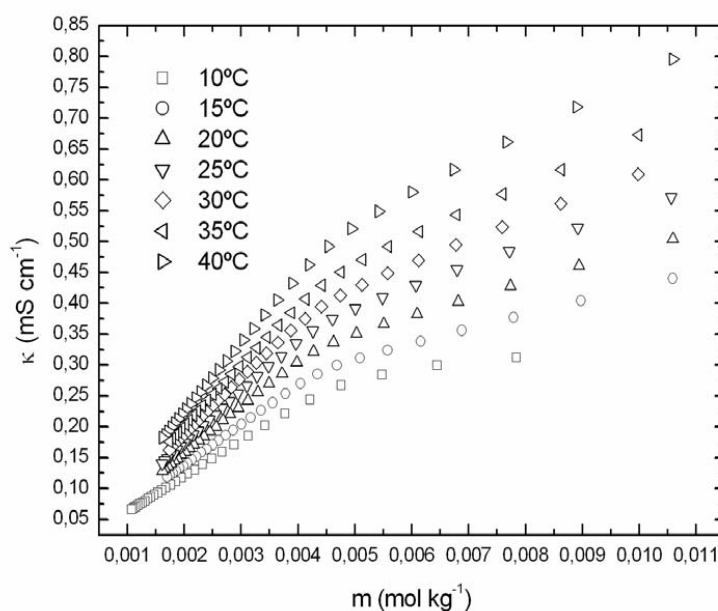


Figura 4.18: Conductividad específica frente a la molalidad del C14PCl en disolución acuosa para las temperaturas de, 15, 25, 35, 40 °C

Asimismo en las figuras 4.19 y 4.20 se representan las dependencias con la temperatura de la cmc, con su mínimo acostumbrado, y el grado de ionización.

Mehrian et al [17] midieron la cmc para este compuesto cuyos resultados se comparan con los nuestros en la tabla 4.2.

t (°C)	MEHRIAN ET AL (mol l⁻¹)	PRESENTE TRABAJO (mol kg⁻¹)
6	4,5 10 ⁻³	-
10	-	4,9 10 ⁻³
25	3,5 10 ⁻³	4,3 10 ⁻³
40	-	4,72 10 ⁻³
45	4,5 10 ⁻³	-

Tabla 4.2 valores de la cmc del C16PBr según la bibliografía y presente trabajo

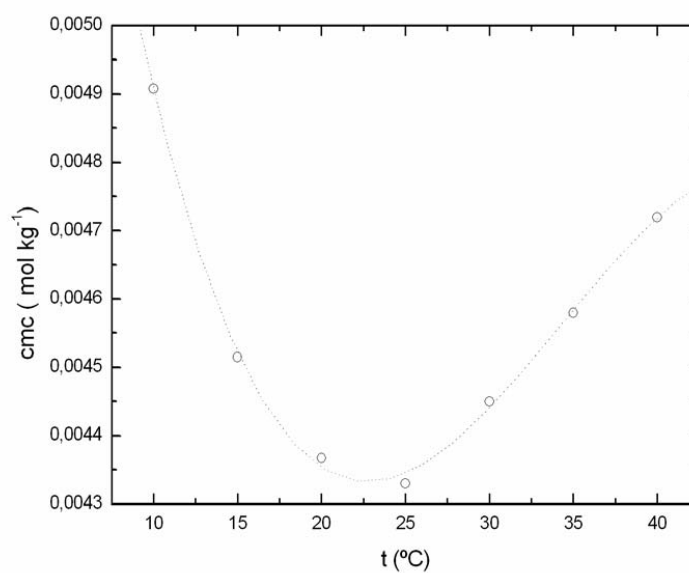


Figura 4.19 cmc frente a la temperatura para el C14PCl

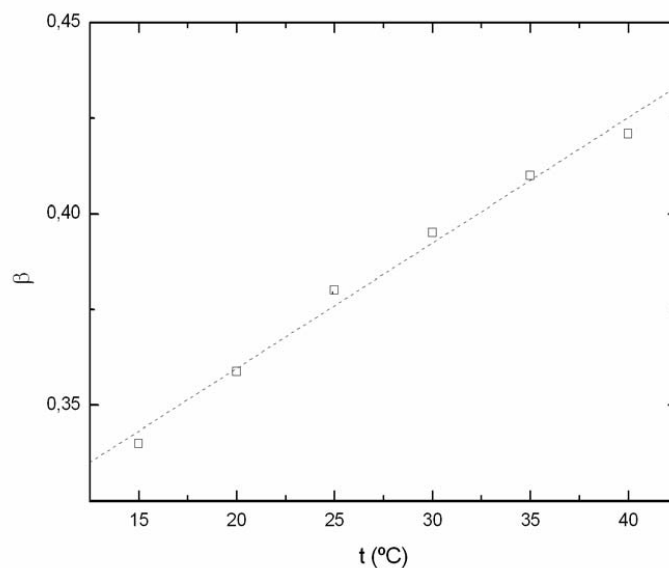


Figura 4.20 β frente a la temperatura para el C14PCI

4.2.2 Cloruro de hexadecilpiridinio (C16PCI)

Las medidas de conductividad para el compuesto que da título al presente epígrafe fueron realizadas a las temperaturas de 15, 20, 22, 25, 27, 30, 35 y 40°C. En la figura 4.21 se representan las conductividades molares en función de la raíz cuadrada de la concentración y en la 4.22 las concentraciones de micelización críticas (cmc) para dichas temperaturas.

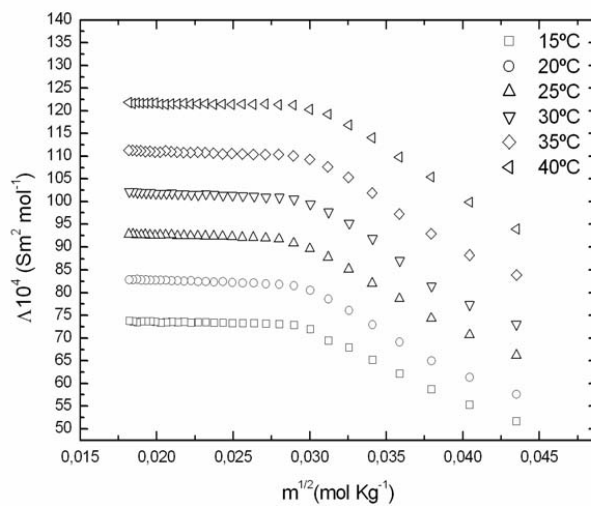


Figura 4.21 Conductividades molares frente a la raíz cuadrada de la molalidad para el C16PCl

Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con la bibliografía; así Malsch et al [18] obtienen un valor de $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ y Molinero et al [19] de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ para la cmc a 25°C, mientras que en nuestro resultado alcanza un valor de $9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol Kg}^{-1}$.

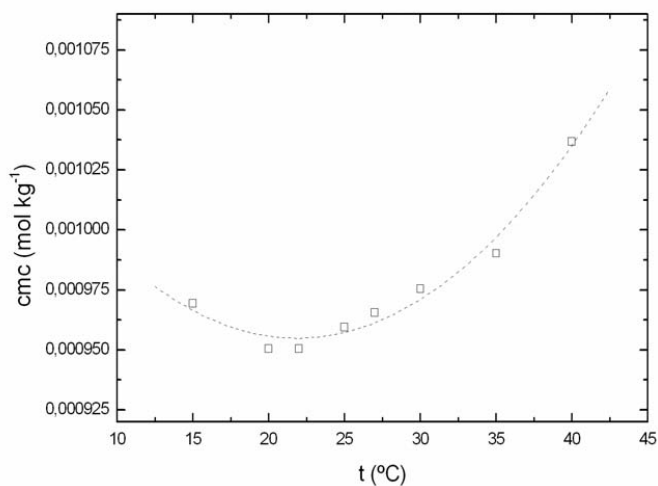


Figura 4.22 cmc frente a la temperatura para el C16PCl

4.3 Tiocianato de dodecilpiridinio (C12PCNS)

No se han encontrado datos relativos a la cmc sobre este compuesto en la bibliografía, quizá debido a su no disponibilidad comercial y a su relativa dificultad de síntesis. Como fue dicho en otro apartado de la presente memoria, la muestra utilizada por este grupo es debida al Prof. Dr. Czapkiewicz de la Universidad Jagelloniana de Cracovia, con quien se ha mantenido una fecunda colaboración.

Debido a esa escasez de datos, lo primero en determinar fue la temperatura a las que las micelas pueden formarse, esto es, la temperatura de Krafft. Siguiendo el procedimiento descrito para el C15PBr, se obtuvo que dicha temperatura se encontraba en un entorno de los 20°C tal y como muestra la figura 4.23.

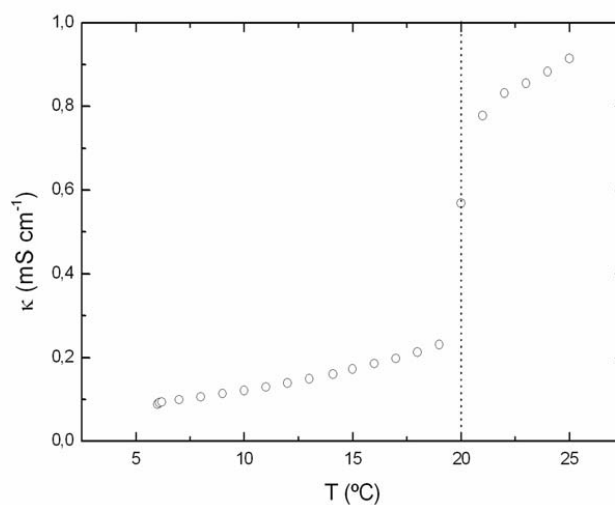


Figura 4.23 temperatura de Krafft para el C12PCNS

Para mayor claridad puede calcularse la derivada de la conductividad con la temperatura y observar que en 20°C forma un pico, en donde claramente no existirá

segunda derivada, condición de existencia de un punto de inflexión en ese punto junto con que la segunda derivada cambie de signo al pasar por 20°C (Fig 4.24).

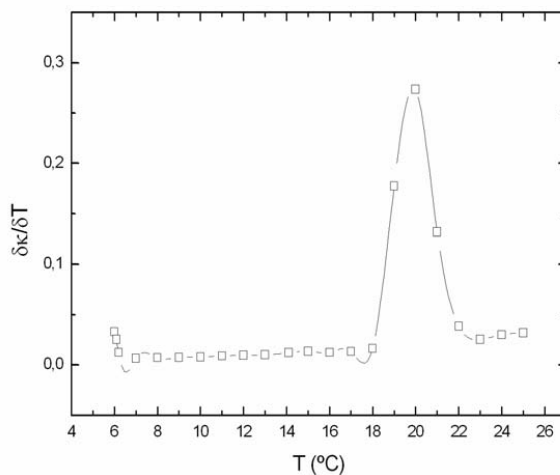


Figura 4.24 derivada de la conductividad específica con la temperatura para el C12PCNS

Dada la poca cantidad de producto disponible, se procedió a estimar con cuidado la concentración de la muestra para obtener las líneas isotermas a 25, 30, 35, 40, 45 y 50°C. Estas se muestran en la figura 4.25.

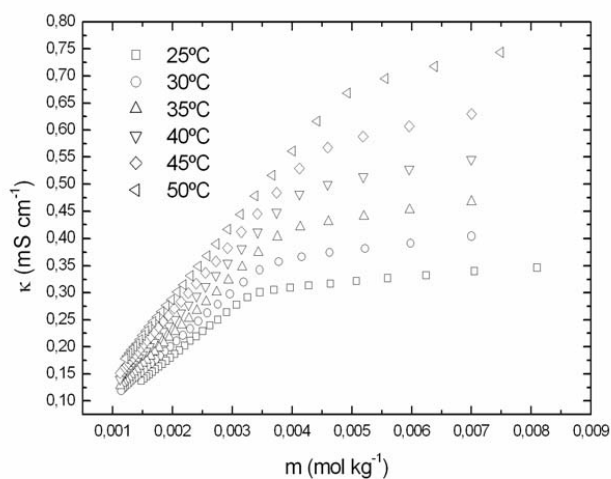


Figura 4.25: Conductividad específica frente a la molalidad del C12PCNS en disolución acuosa para el rango de temperaturas de 25-50°C

Mediante la intersección de las rectas del ajuste lineal de la conductividad específica obtenemos que la cmc a 25°C es de alrededor $3,40 \cdot 10^{-3}$ m.

La representación de estos valores nos ofrece las típicas formas funcionales ya vistas para los otros tensioactivos estudiados; y que se muestran a continuación en la figura 4.26 y 4.27. En el epílogo del presente capítulo se estudiarán todos los datos en conjunto y se verá que nuestros resultados están en consonancia con lo esperado.

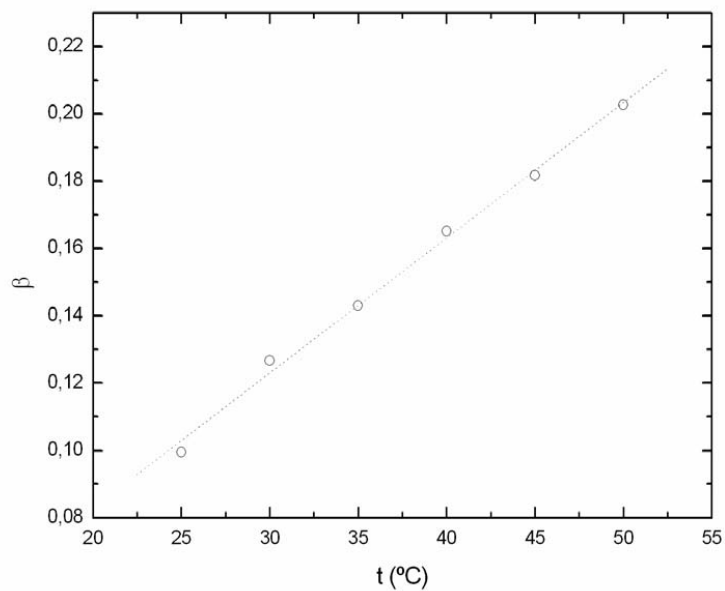


Figura 4.26 grado de ionización frente a la temperatura para el C12PCNS

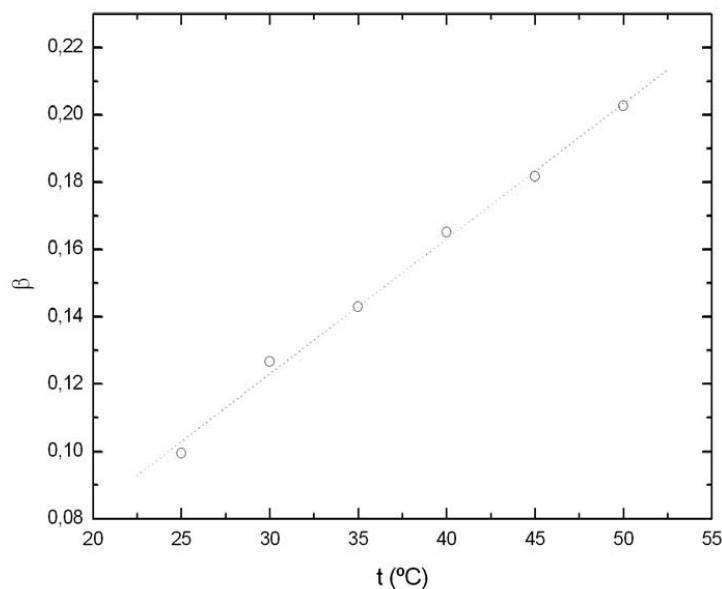


Figura 4.27 cmc frente a la temperatura para el C12PCNS

4.4 Epílogo

A lo largo del presente capítulo, se ha podido encontrar que existe un aumento del grado de ionización, β , de los diferentes tensioactivos estudiados con la temperatura, además puede considerarse ese aumento como básicamente lineal. Asimismo, el comportamiento de la cmc con la temperatura presenta una característica forma de U, aunque en algunos compuestos de contraión bromo y tiocianato, solamente se aprecia una de las ramas, debido al elevado valor de la temperatura de Krafft. Esta forma era esperada, ya que los tensioactivos estudiados eran de naturaleza catiónica. Podemos mostrar así que el grupo de cabeza piridínico no influye en esta conducta general.

En la tabla 4.3 se muestran los resultados totales de la cmc para todas las sales estudiadas en este capítulo, apreciándose la influencia de la cadena y el contraión.

Capítulo 4: Conductividad en compuestos de alquilpiridinio

T (°C)	C12PCl	C12PBr	C12PNS	C14PCl	C14PBr	C15PBr	C16PCl	C16PBr
15	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$1,190 \cdot 10^{-2}$	-	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	-	$9,7 \cdot 10^{-4}$	-
20	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$1,124 \cdot 10^{-2}$	-	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	-
25	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$1,120 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	
30	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$1,135 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	
35	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,192 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
40	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$1,223 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
45	-	-	$4,4 \cdot 10^{-3}$		-	-	-	$8,2 \cdot 10^{-4}$

Tabla 4.3 cmc para los tensioactivos estudiados en este capítulo (mol Kg⁻¹)

Zielinsky et al observaron [20] para los bromuros de alquiltrimetilamonio un decrecimiento del mínimo frente al aumento de la cadena hidrofóbica. Este mismo comportamiento fue advertido, de igual manera, por Chen et al [21] para algunos tensioactivos no ionicos. Asimismo, pauta similar fue puesta de manifiesto por el doctor González-Pérez para los bromuros de alkildimetilbencilamonio en el grupo de coloides de esta facultad dirigido por el Profesor Dr. Julio Rodriguez.[22]

En la figura 4.26 representamos la cmc de cada una de las cadenas homólogas frente a la temperatura, de los cloruros de piridinio estudiados. En ella se insinúa la conducta que en el párrafo anterior se detalla; para el de doce carbonos la temperatura del mínimo en la cmc es 27 °C, para el de catorce, 25 °C y para el de dieciséis 22 °C. Cabe señalar que en el eje de ordenadas consignamos la cmc reducida, esto es, el cociente entre la cmc para cada temperatura del tensioactivo y el valor de la cmc mínima, cmc_m , con el fin de normalizar las gráficas a la unidad. En el caso de los bromuros de alquilpiridinio, la propensión del mínimo a disminuir con el aumento de la cadena se mantiene. Sin embargo, dado que algunos de los productos con los que trabajamos poseen una temperatura de Krafft más elevada que la temperatura en la que la cmc alcanza el mínimo, hace que su visualización en una gráfica conjunta sea deficiente, desaconsejando, consecuentemente, su inclusión en el presente apartado de la memoria.

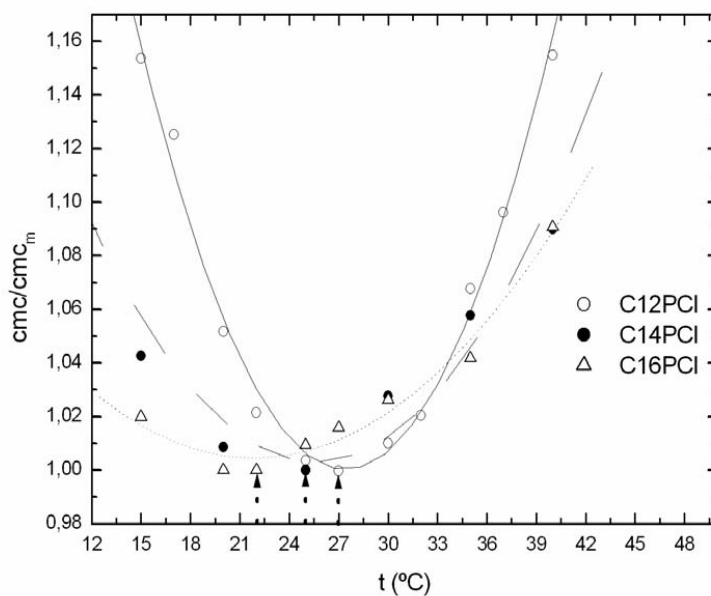


Figura 4.28 cmc_m frente a T para los cloruros de piridinio

El decrecimiento que se observa en la figura 4.28 es de naturaleza lineal, con una pendiente de -1,25 y coeficiente de regresión de 0,994.

Abundando en lo dicho para la cmc de los tensioactivos estudiados, es conocido que a una temperatura dada el logaritmo de la cmc es lineal con el número de átomos de carbono que forma parte de la cadena alquílica, lo que se conoce con el nombre de ley de Stauff – Klevens [23-24] expresada de forma matemática:

$$\log cmc = A - Bn \quad (1)$$

donde A es un parámetro que depende de la cabeza del tensioactivo [25]. La figura 4.29 muestra la relación de Stauff-Klevens para los cloruros y bromuros de piridinio.

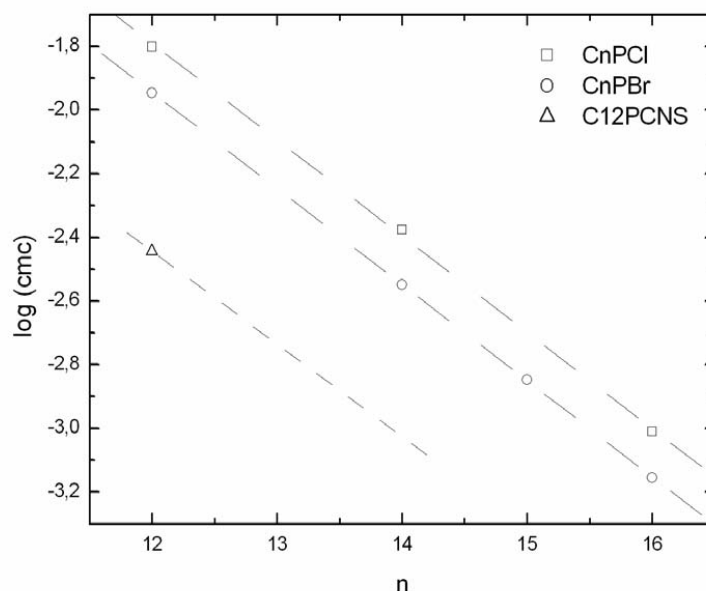


Figura 4.29 Stauff-Klevens para cloruros y bromuros a 30°C

En la figura anterior se ha introducido a modo de curiosidad el único dato que poseemos para el contraion tiocianato, si aceptamos que la pauta marcada por las otras dos series de homólogos de cloro y bromo se cumplirá para el tiocianato; suposición verosímil, por otra parte, ya que ha de verificar la ley de Stauff-Klevens, se puede extrapolar el valor de la cmc para el tiocianato de tetradecilpiridinio a 30°C; que será de $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ aproximadamente.

Si ajustamos nuestros valores experimentales mediante el método de regresión lineal obtenemos un valor de $1,8 \pm 0,1$ para el parámetro A de los compuestos clorados y para B un valor de $0,302 \pm 0,008$, con un coeficiente de regresión de $-0,9996$. Por lo que a los bromuros se refiere A da un valor de $1,68 \pm 0,01$ y para B $0,3020 \pm 8 \cdot 10^{-4}$, siendo el coeficiente de regresión de $-0,9998$; estos valores están en perfecta consonancia con la literatura [26-31]

Por lo que al grado de ionización respecta, aumenta en todos los casos con la temperatura. En la figura 4.30 se muestra como β aumenta con la temperatura y la longitud de la cadena en el caso de los cloruros de alquilpiridinio.

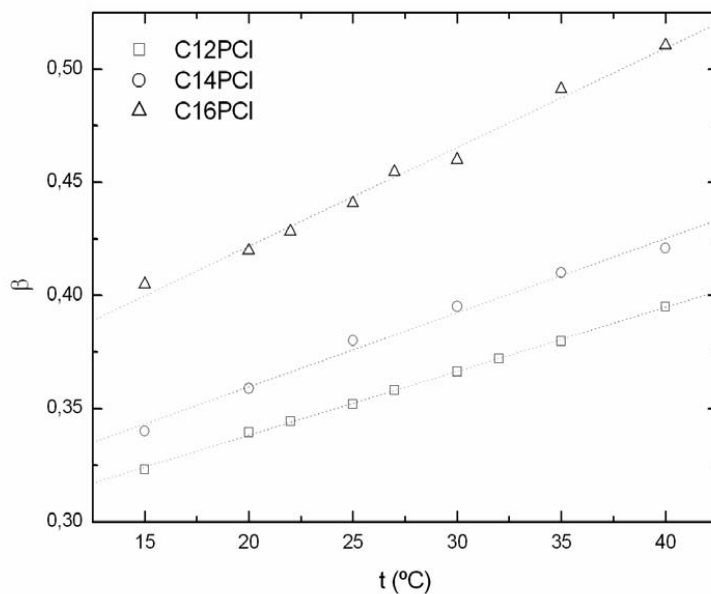


Figura 4.30 grado de ionización frente a la temperatura para $C_n\text{PCI}$

La misma representación se puede hacer para las sales de bromuros estudiadas, pero por la misma causa que en el caso de la cmc, la no disponibilidad de algunas temperaturas para algunas cadenas nos ha hecho desistir de mostrar el gráfico conjunto de todas las cadenas consideradas en el presente trabajo.

No obstante se puede realizar una comparación entre las cadenas de igual longitud pero de distinto contraión. Esto es lo que se muestra en la figura 4.31 para la cadena de doce carbonos.

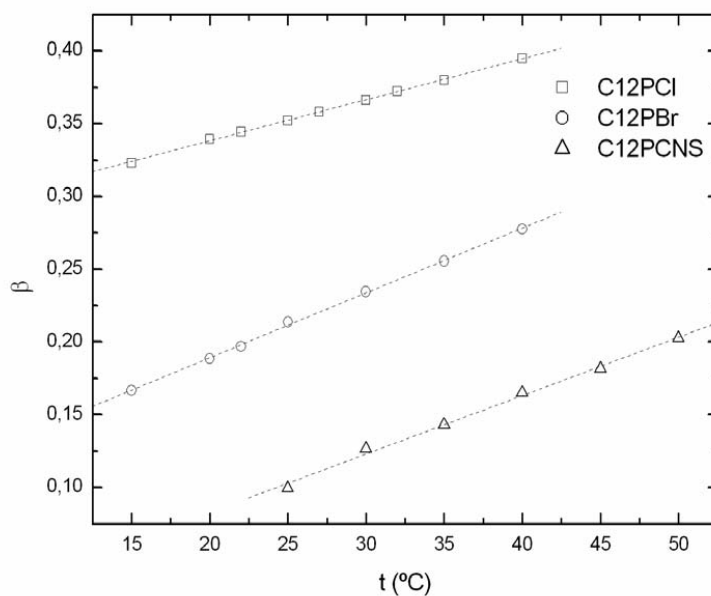


Figura 4.31 grado de ionización frente a la temperatura para los dodeciles de piridinio con diferente contraión

Se puede observar que el parámetro beta decrece siguiendo la misma secuencia que la cmc es decir; Cl, Br, CNS, que está en consonancia con la bibliografía [32], que afirma que el grado de ionización sigue la secuencia liotrópica de aniones establecida por Hofmeister en 1888 y que es: Cl^- , BrO_3^- , NO_2^- , N_3^+ , Br^- , NO_3^- , ClO_3^- , I^- y SCN^-

Asimismo podemos estudiar más detalladamente el crecimiento del grado de ionización con los átomos de carbono de la cadena hidrofóbica. Esto se muestra en la figura 4.32 para el caso de las sales de cloro.

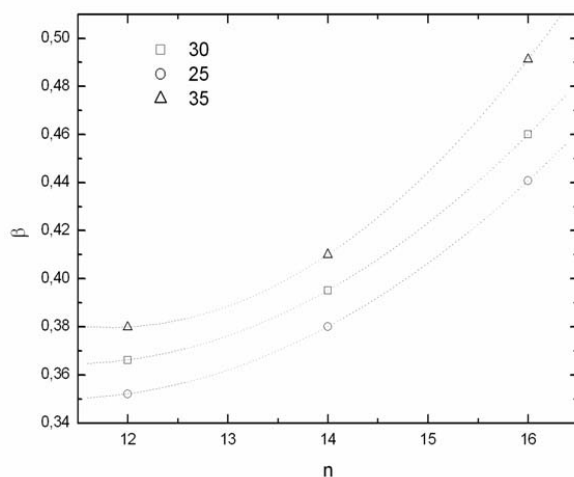


Figura 4.32 variación del grado de ionización con los átomos de carbono de la cadena.

Como se aprecia, el aumento del grado de ionización con la longitud de la cadena alquilo de piridinio para los cloruros parece observar una conducta parabólica, que se mantiene en todas las isoterms.

En la tabla 4.4 Se consignan los ajustes del grado de ionización frente a la temperatura de cada compuesto junto con el coeficiente de regresión correspondiente.

TENSIOACTIVO	ORDENADA EN EL ORIGEN	PENDIENTE	COEFICIENTE DE REGRESIÓN
C12PBr	0,099	0,0045	0,999
C14PBr	-0,38	0,0022	0,998
C15PBr	0,19	0,0034	0,994
C16PBr	0,15	0,0052	0,993
C12PCl	0,28	0,0028	0,999
C14PCl	0,29	0,0033	0,994
C16PCl	0,33	0,0044	0,994
C12PCNS	0,0025	0,0040	0,997

Tabla 4.2 parámetros de los ajustes lineales de β para todas las sales estudiadas en este capítulo

4.5 Bibliografía

- [1] J. E. Adderson, H. Taylor, J. Colloid Sci. 19, 495 (1964)
- [2] R. L. Venable R. V. Nauman, J. Phys. Chem. 68, 3498 (1964)
- [3] M. J. Rosen, M. Dahanayake, A. W. Cohen, Colloid and Surfaces. 5, 159 (1982)
- [4] E. Fiescaro, E. Pelizzetti, M. Barbieri, Thermochim. Acta. 168, 143 (1990)
- [5] J. Skerjanc, K. Kogej, J. Cerar, Langmuir. 15, 5023 (1999)
- [6] K. Fujio, T. Mitsui, H. Kurumizawa, Y. Tanaka, Y. Uzu, Colloid Polym. Sci. 282, 223 (2004)
- [7] B. Jönsson, B. Lindman, H. Holmberg, B. Kronberg, “ Surfactants and Polymers in aqueous solution” (2001) John Wiley and Sons. Chichester.
- [8] K. K. Ghosh, S. Roy, Indian J. Chem, Sec B, 37, 875 (1998)
- [9] M. Bezan, M. Malavasic, G. Vesnaver, J. Chem. Soc. Faraday Trans.89, 2445 (1993)
- [10] K. Fujio, Bull Chem. Soc. Jpn. 71, 83 (1998)
- [11] H. Gharibi, R. Palepu, D. M. Bloor, D. G. Hall, E. Wyn-Jones. Langmuir, 8, 782 (1992)
- [12] G. C. Kresheck, W. A. Hardgraves. J. Colloid Interface Sci. 48, 481 (1974)
- [13] T. Maeda, I. Satake. Bull Chem. Soc. Jpn. 57, 2396 (1984)
- [14] J. Czapkiewicz, B. Tutaj. Colloid Polym. Sci. 268, Nº 5 484 (1990)
- [15] S. Causi, R. De Lisi, S. Milioto. J. Solution Chem. 20, Nº 11,1031 (1991)
- [16] K. Fujio, S. Ikeda Bull Chem. Soc. Jpn. 65, 1406 (1992)
- [17] T. Mehrian, A. De Keizer, A. J. Kortweg, J. Lyklema. Colloid and Surfaces A 71, 255 (1993)
- [18] J. Malsch, G. Hartley. Z Phys. Chem, 170 A, 321. (1934)
- [19] I. Molinero, M. L. Sierra, Valiente, Rodenas, E. J. Chem. Soc. Faraday Trans, 92, 59, (1996)
- [20] R. Zielinski, S. Ikeda, H. Nomura, S. Kato. J. Colloid Interface Sci. 129, 175, (1989)
- [21] L. J. Chen, S. Y. Lin, C. C. Huang. J. Phys. Chem. B 102, 102, (1998)
- [22] A. González Perez. “Propiedades Micelares de los Cloruros y Bromuros de Alquildimetilbencilamonio en Disolución Acuosa” USC. Santiago de Compostela (2001)

Capítulo 4: Conductividad en compuestos de alquilpiridinio

- [23] J. Stauff. Z Phys. Chem. A, 183, 55, (1938)
- [24] H. B. Klevens, J. Am. Chem. Soc. 30, 74 (1953)
- [25] F. Kopecky. Pharmazie. 51, 135, (1996)
- [26] K. Shinoda “Colloidal Surfactants” Academic Press, New York,(1963)
- [27] G. C Kresheck. “ In Water-A Comprehensive Tratise” Plenum Press, New York, (1975)
- [28] J. E. Desnoyers, G. Caron, R. De Lisi, D. Roberts, A. Roux, G. Perron. J. Phys. Chem 87, 1397, (1983)
- [29] A Katchalsky. Pure Appl. Chem. 26, 327, (1971)
- [30] J. Skerjanc, K. Kogej, G. Vesnaver . J. Phys. Chem 92, 6382, (1988)
- [31] R. J. Hunter. “ Foundations of Colloid Sciece” Clarendon Press, Oxford. Vol 1 (1987)
- [32] P. Mukerjee Adv. Colloid Interface. Sci. 1, 241 (1967)

— |

| —

— |

| —

CAPÍTULO 5

DENSIDAD EN LOS COMPUESTOS DE ALQUILPIRIDINIO

5.1 Bromuros de alquilpiridinio

5.1.1 Bromuro de dodecilpiridinio (C12PBr)

Las medidas de densidad para todas las sales estudiadas en el presente capítulo, se realizaron siguiendo el mismo procedimiento experimental.

En primer lugar se prepararon diferentes disoluciones a concentraciones inferiores y superiores a la concentración micelar crítica en agua destilada; siendo sometidas con posterioridad a un baño ultrasónico, tal como ya fue descrito en el capítulo que dedicamos a la conductividad.

El densímetro utilizado para la obtención de los datos que este capítulo contiene, es de la marca Anton Paar modelo DSA 5000. Este equipo se basa en la medida del período de oscilación de un tubo en forma de U que contiene el fluido que se quiere medir, tal y como fue explicado en el capítulo 3 sección 3.1.2.

Denominamos densidad reducida de una disolución para una determinada temperatura a la diferencia entre la densidad de la disolución y la densidad del agua a esa temperatura dividido por la densidad del agua y la denotamos: $(\rho - \rho_0)/\rho_0$, donde ρ , es la densidad de la disolución problema y ρ_0 la del agua a la temperatura considerada.

En la figura 5.1 se representa la densidad reducida del C12PBr frente a la molalidad para las temperaturas de 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C

La ventaja que ofrece esta representación es que todas las densidades con independencia de la temperatura considerada, parten de cero y se elimina la dependencia de la densidad del disolvente con la temperatura, por lo que la comparación entre los datos se hace visualmente más intuitiva.

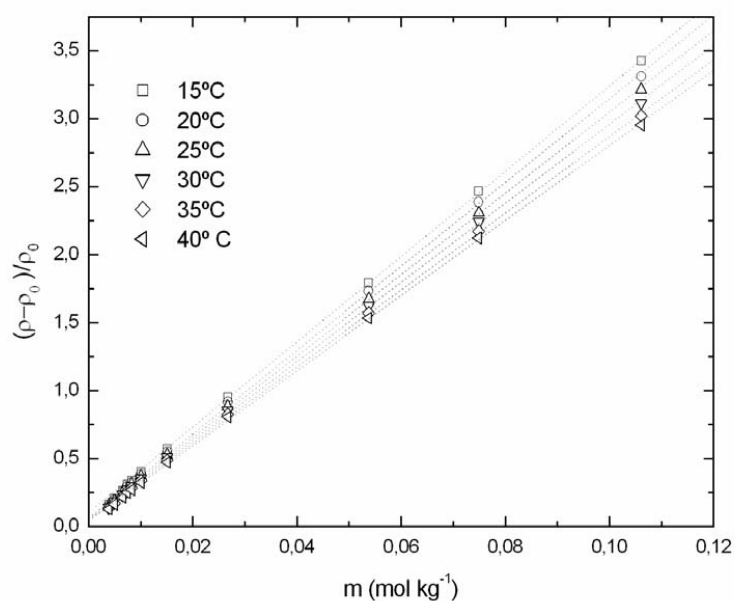


Figura 5.1 densidad reducida frente a la molalidad para el C12PBr para las temperaturas de 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C

Capítulo 5 : Densidad en los compuestos de alquilpiridinio

Como quedo dicho el capítulo 3, la medida de la densidad nos permite conocer el volumen molar aparente del tensioactivo en la fase acuosa y en la fase micelar, que junto con la compresibilidad pueden resultar útiles para la determinación de las interacciones disolvente-soluto y soluto-soluto [1].

Aplicando las ecuaciones (A1.29) y (A1.30) que se describen en el apéndice 1

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = [M_s - v_{\phi_s}^{mon} \rho_0] m \quad m < m_{cmc} \quad (A1.29)$$

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = -\rho_0 (v_{\phi_s}^{mon} - v_{\phi_s}^{mic}) m_{cmc} + (M_s - \rho_0 v_{\phi_s}^{mic}) m \quad m > m_{cmc} \quad (A1.30)$$

y haciendo regresiones lineales de $\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}$ frente a la molalidad a concentraciones inferiores y superiores a la cmc, se pueden estimar el valor del volumen molar aparente del tensioactivo en fase acuosa y el volumen molar aparente del tensioactivo en fase micelizar. De la ecuación (A1.29) se puede obtener el volumen de monómero libre y de la (A1.30) ambos.

Los resultados quedan reflejados en la tabla 5.1, Δv_{ϕ_s} se ha obtenido como la diferencia entre los valores de los volúmenes molares aparentes de la micela y el tensioactivo en la fase acuosa según la ecuación (A1.29).

Temperatura (°C)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (A1.29) (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (A1.30) (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mic}$ (cm ³ mol ⁻¹)	Δv_{ϕ_s} (cm ³ mol ⁻¹)
15	288,2	287,2	297,4	9,2
20	289,2	288,2	298,7	9,4
25	292,1	290,9	299,7	7,7
30	293,8	291,5	301,1	7,4
35	295,9	293,3	302,4	6,5
40	297,4	294,4	303,6	6,2

Tabla 5.1 volúmenes molares aparentes del C12PBr en fase acuosa y micelizar

Con objeto de hacer más comprensible los resultados de la tabla 5.1, se han representado en la figura 5.2.

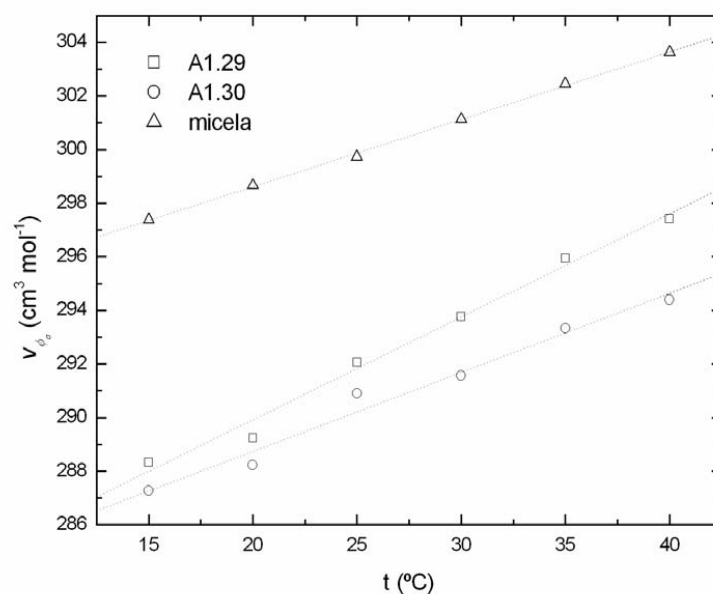


Figura 5.2 volumen molar aparente del C12PBr en fase acuosa según la ecuación (A1.29), idem según la ecuación (A1.30) y volumen molar aparente de la micela frente a la temperatura.

En primer lugar debe de hacerse notar que la diferencia porcentual entre el cálculo mediante la ecuación (A1.29) y (A1.30) para los volúmenes del tensioactivo en fase acuosa es inferior al uno por ciento. Esto nos faculta para la obtención del volumen del monómero en fase acuosa para tensioactivos de cadena larga, ya que en ellos, como se verá, es imposible las medidas de densidad por debajo de la cmc.

Se observa, asimismo, un comportamiento lineal creciente del volumen molar aparente con la temperatura debido al aumento de la agitación térmica y un cuasi paralelismo de los volúmenes del monómero y de la micela.

5.1.2 Bromuro de tetradecilpiridinio (C14PBr)

Para el C14PBr las medidas por debajo de la cmc arrojan suficiente dispersión como para hacer imposible el ajuste lineal. Por tanto no nos será permitido utilizar la ecuación (A1.29), debiendo utilizar la (A2.30) tanto para el volumen molar aparente del monómero libre como para el micelar.

La figura 5.3 muestra la representación de la densidad reducida de esta sal en disolución acuosa para distintas temperaturas en función de la concentración.

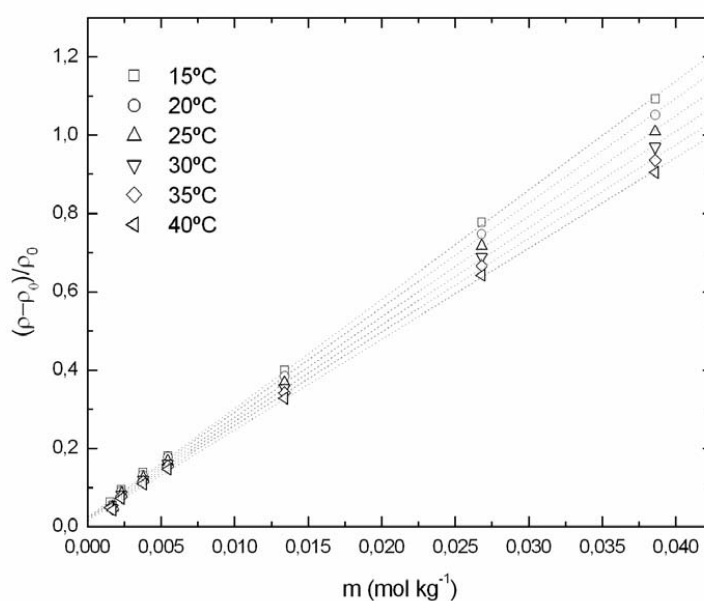


Figura 5.3 densidad reducida del C14PBr a las temperaturas de 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C frente a la molalidad

En la tabla siguiente se dan los valores del volumen molar aparente para el monómero y para la micela

Capítulo 5 : Densidad en los compuestos de alquilpiridinio

Temperatura (°C)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mic}$ (cm ³ mol ⁻¹)	Δv_{ϕ_s} (cm ³ mol ⁻¹)
15	316,9	329,1	12,2
20	317,9	330,5	12,6
25	320,3	331,9	11,6
30	322,2	333,2	11,0
35	324,0	334,7	10,7
40	326,1	336,2	10,1

Tabla 5.2 Volúmenes molares aparentes para el tensioactivo en fase acuosa y micelizar

La representación gráfica de la tabla 5.2 se aprecia en la figura 5.4

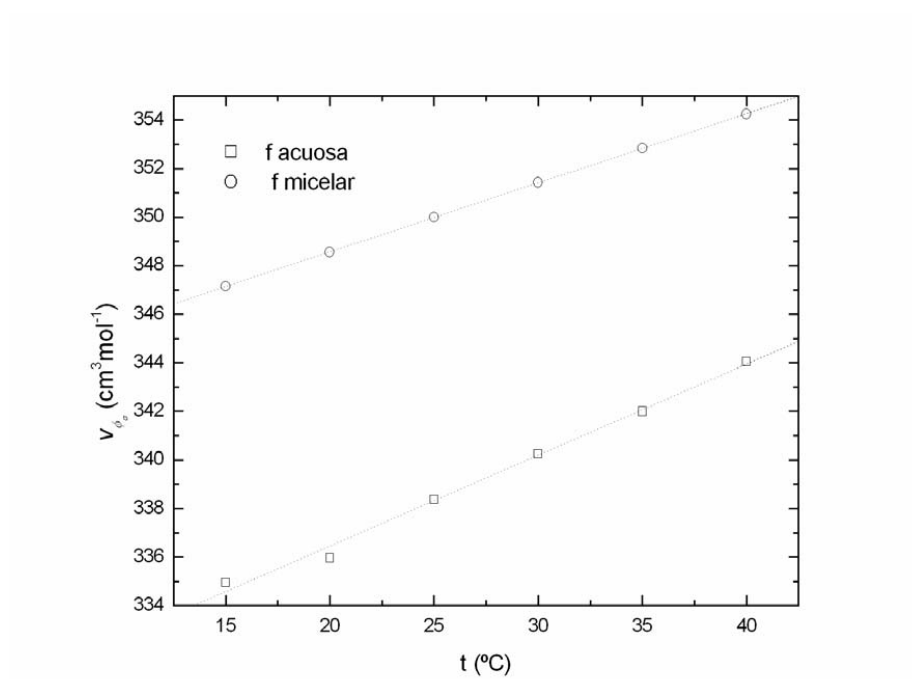


Figura 5.4 volumen molar aparente del tensioactivo en fase acuosa y micelar frente a la temperatura para el C14PBr

Igual que en el caso del C12PBr, también presenta un comportamiento lineal con la temperatura y un cuasi paralelismo entre el volumen de tensioactivo no micelizado y micelar

5.1.3 Bromuro de pentadecilo de piridinio. (C15PBr)

Como en el caso anterior, tampoco con el C15PBr pueden obtenerse resultados fiables por debajo de la cmc, ya que la variación de la densidad con la concentración se solapa con la incertidumbre de las medidas.

Ya se ha explicado en el capítulo 4 de la presente memoria, dedicado a la conductividad, que el C15PBr tiene un punto Kraft por encima de 15°C, por tanto las medidas de densidad se han realizado a partir de 20°C.

Siguiendo la rutina establecida en los casos precedentes se muestra en primer lugar la representación de la densidad reducida frente a la molalidad, después los valores de los volúmenes molares aparentes correspondientes al tensioactivo en fase acuosa y a la micela; y finalmente su representación frente a la temperatura.

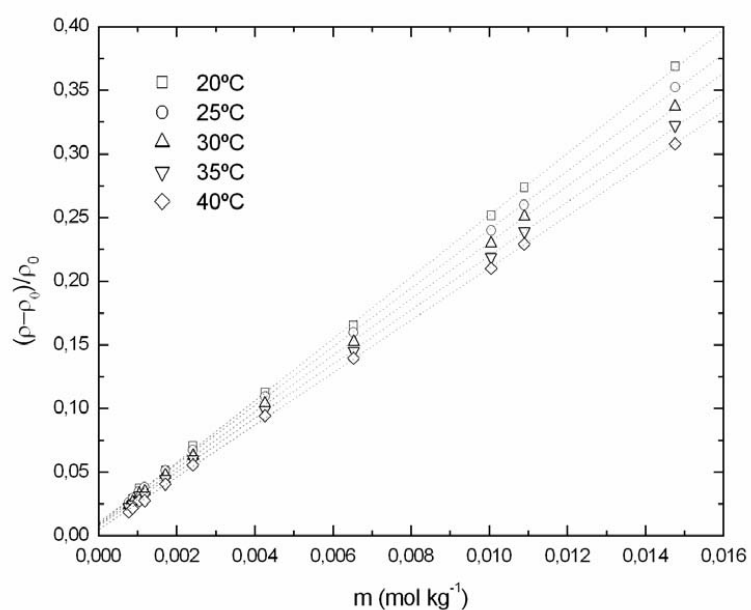


Figura 5.5 Densidad reducida del C15PBr frente a la molalidad para las temperaturas de 20, 25, 30, 35 y 40°C

Temperatura (°C)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mic}$ (cm ³ mol ⁻¹)	Δv_{ϕ_s} (cm ³ mol ⁻¹)
20	339,2	346,9	7,7
25	339,7	348,5	8,8
30	342,2	349,8	7,6
35	344,2	351,4	7,2
40	346,1	352,8	6,7

Tabla 5.3 Volúmenes molares aparentes del tensioactivo en fase acuosa y de la micela para el C15PBr

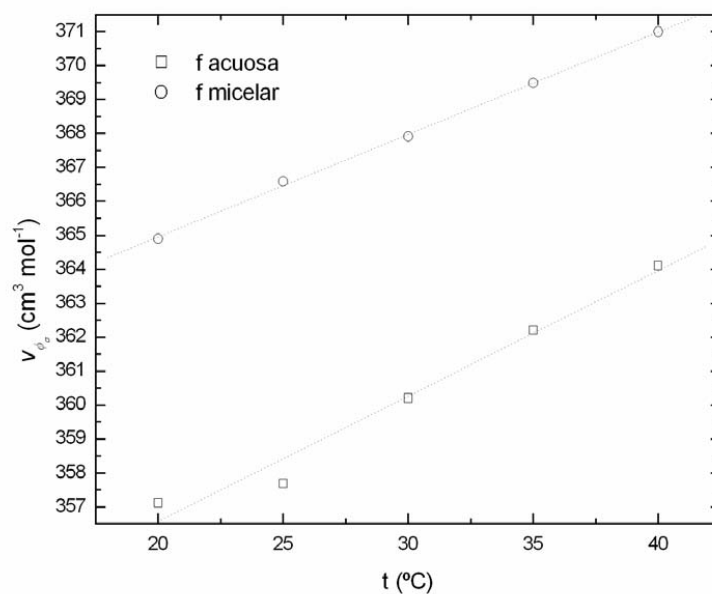


Figura 5.6 volumen molar aparente del C15PBr en fase acuosa y de la micela frente a la temperatura para el C15PBr

5.1.4 Bromuro de hexadecilo de piridinio (C16PBr)

Las densidades obtenidas para el bromuro de cetilpiridinio para el rango de temperaturas estudiadas se muestra en la figura 5.7 y el volumen molar del monómero libre y la micela quedan reflejados en la tabla 5.4, que se expone a continuación

Temperatura (°C)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mic}$ (cm ³ mol ⁻¹)	Δv_{ϕ_s} (cm ³ mol ⁻¹)
30	377,1	379,1	2,0
35	363,8	379,4	15,6
40	361,3	375,8	14,5

Tabla 5.4 Volúmenes molares aparentes del C16PBr en fase acuosa y micelar

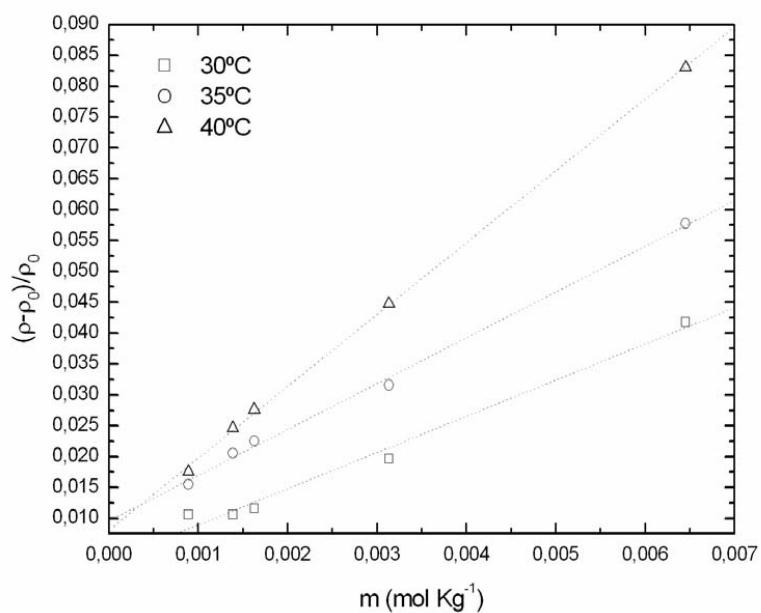


Figura 5.7 Densidad reducida del C16PBr frente a la concentración para las temperaturas de 30, 35 y 40°C

5. 2 Cloruros de alquilpiridinio

5.2.1 Cloruro de dodecilpiridinio (C12PCl)

Los resultados para la densidad reducida para el C12PCl se muestran en la figura 5.8. La principal diferencia de las sales cloro de las de bromo es el decrecimiento de la densidad frente a la concentración por encima de la cmc. Ello es debido a que el volumen ocupado por la molécula de tensioactivo micelizado es mayor que el correspondiente a la masa de agua desplazada. Tal comportamiento ha sido observado en otros tensioactivos catiónicos con el anión cloruro [2,3] y para el hidróxido de dodeciltrimetilamonio [4].

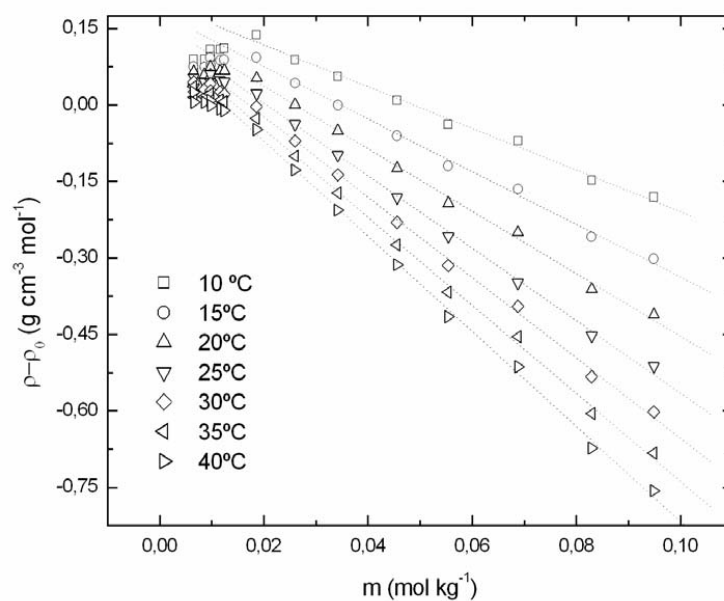


Figura 5.8 Densidad reducida del C12Cl frente a la molalidad para las temperaturas de 10,15, 20, 25, 30, 35 y 40°C

Comparando con los resultados obtenidos en el capítulo anterior de esta memoria, observamos como el grado de ionización de los cloruros es notablemente

mayor que el de los bromuros correspondientes a la misma temperatura. Ello indica que la repulsión electrostática entre las cabezas del tensioactivo micelizado es mayor en las sales de cloro que en los correspondientes de bromo y por tanto cabe esperar una mayor separación entre dichas cabezas lo que redundaría en un mayor volumen que justificaría y justifica el comportamiento de la densidad.

Los valores para el volumen del monómero según la ecuación (A1.29), (A1.30) y el volumen de la micela quedan reflejados en la tabla 5.5

Temperatura (°C)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (A1.29) (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (A1.30) (m ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mic}$ (cm ³ mol ⁻¹)	Δv_{ϕ_s} (cm ³ mol ⁻¹)
10	276,6	277,9	287,9	11,3
15	278,8	279,4	289,3	10,5
20	280,9	280,4	290,5	9,6
25	282,8	281,8	291,9	9,1
30	282,3	283,3	293,0	10,7
35	283,3	285,1	293,8	10,5
40	285,2	286,8	295,5	10,3

Tabla 5.5 Valores de los volúmenes molares aparentes del tensioactivo en fase acuosa y micelar para el C12PCl.

La representación gráfica de estos valores se muestran en la figura 5.9

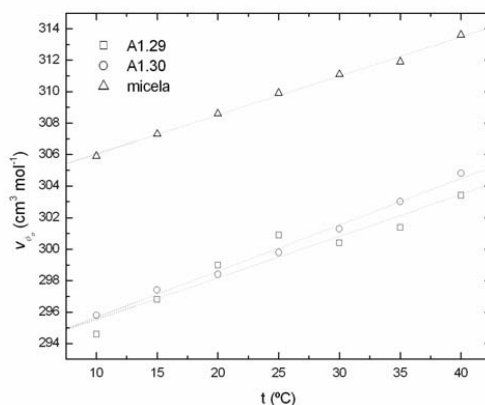


Figura 5.9 volumen molar aparente del C12PCl en fase acuosa y micelar frente a la temperatura según (A1.29) y (A1.30)

5.2.2 Cloruro de tetradecilpiridinio

Las medidas para esta sal se han realizado desde 15°C a 40°C , los resultados para la densidad reducida frente a la molalidad se muestran en la figura 5.10, los volúmenes molares aparentes del tensioactivo en fase acuosa y micelar se dan en la tabla 5.6 y se representan en la gráfica 5.10

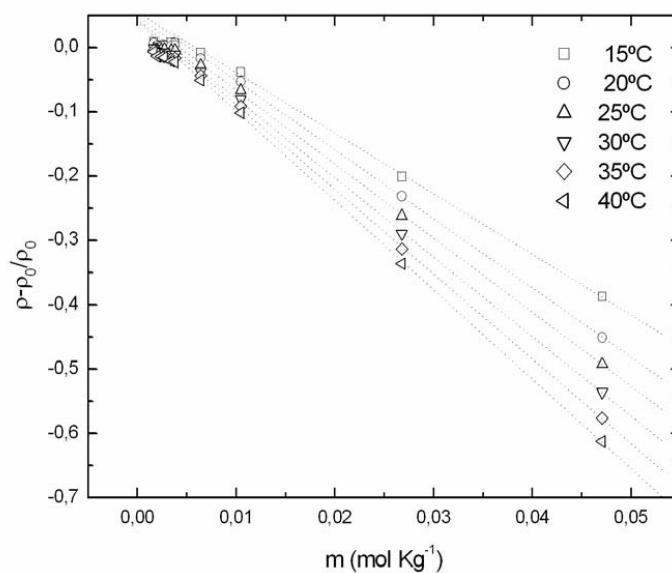


Figura 5.10 Densidad reducida del C14Cl frente a la molalidad para las temperaturas de 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C

Temperatura (°C)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (A1.29) (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (A1.30) (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mic}$ (cm ³ mol ⁻¹)	Δv_{ϕ_s} (cm ³ mol ⁻¹)
15	291,6	291,4	303,6	12
20	292,9	291,8	304,7	11,8
25	296,1	294,1	305,5	9,4
30	297,3	296,3	307,6	10,3
35	299,8	297,7	308,9	9,1
40	298,9	299,3	310,2	11,3

Tabla 5.6 Valores de los volúmenes molares de los monómeros libres y micelas del C14PCl.

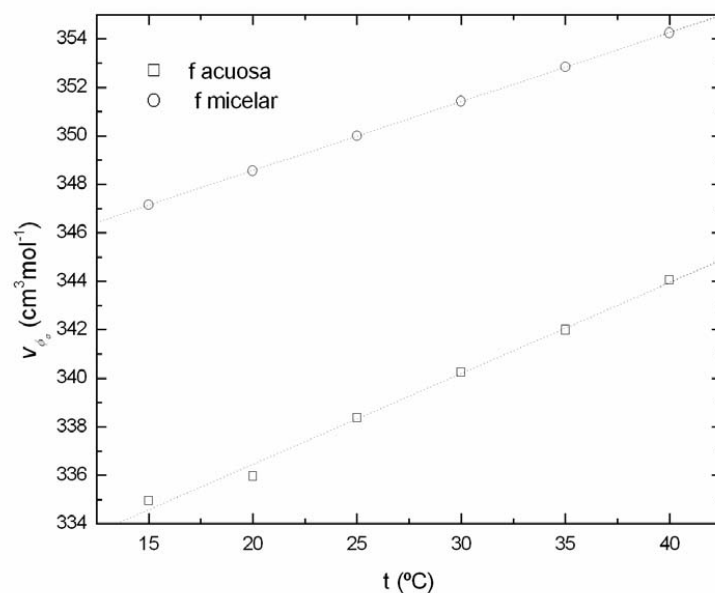


Figura 5.11 volumen molar aparente del monómero y de la micela frente a la temperatura para el C14PCI

5.2.3 Cloruro de hexadecilpiridinio (C16PBr)

Para el cloruro de cetilpiridinio los resultados se ofrecen en las gráficas y tablas siguientes.

Temperatura (°C)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mic}$ (cm ³ mol ⁻¹)	Δv_{ϕ_s} (cm ³ mol ⁻¹)
15	360,0	373,9	13,9
20	360,0	375,8	15,8
25	361,8	376,1	14,3
30	365,9	378,7	12,8
35	368,8	380,5	11,7
40	372,4	381,6	9,2

Tabla 5.7 Valores de los volúmenes molares de los monómeros libres y micelas del C16PCI.

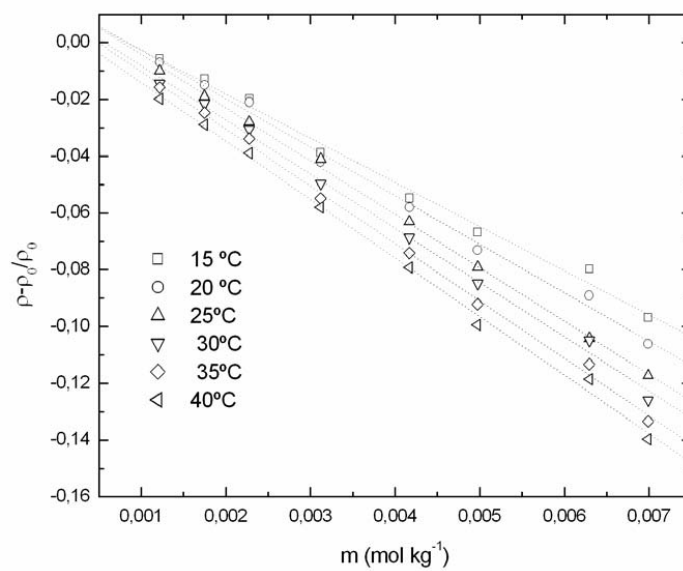


Figura 5.12 Densidad reducida del C16Cl frente a la molalidad para las temperaturas de 15, 20, 25, 30, 35 y 40 °C

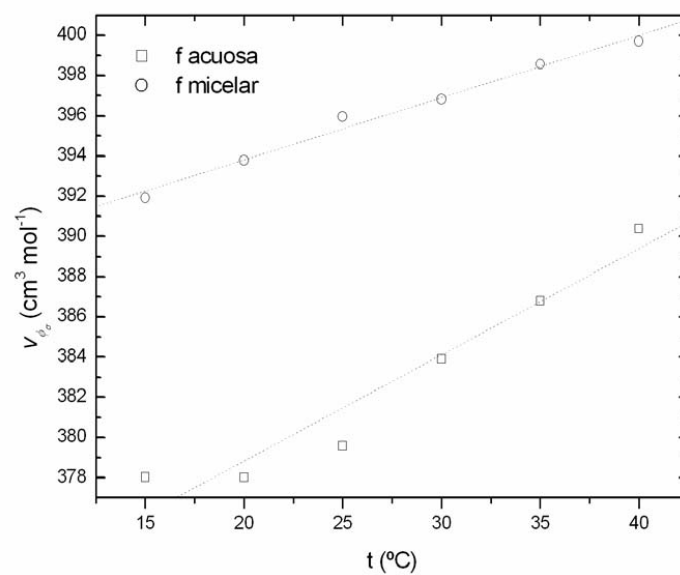


Figura 5.13 volumen molar aparente del C16Cl en fase acuosa y micelar frente a la temperatura

El procedimiento para la determinación del volumen molar aparente tanto del tensioactivo en fase acuosa como micelar descrito en el apéndice 1 y resumido en las ecuaciones (A1.29) y (A1.30) no es el único que permite obtener estas magnitudes. A título de referencia y para confirmar el grado de validez de los anteriores resultados hemos calculado el valor del volumen molar aparente de las distintas disoluciones utilizadas, según la expresión clásica para un sistema binario [5]. Se considera un único soluto, el tensioactivo que hemos agregado al disolvente.

$$V_{\phi} = \frac{M}{\rho} + 10^3 \frac{\rho - \rho_0}{m\rho\rho_0}$$

En esta ecuación M es el peso molecular del tensioactivo, ρ la densidad de la disolución, ρ_0 es la densidad del disolvente puro (agua) y m la molalidad de la disolución. Un ejemplo de los resultados obtenidos aparece en la figura 5.14 para el C12PBr a 25°C.

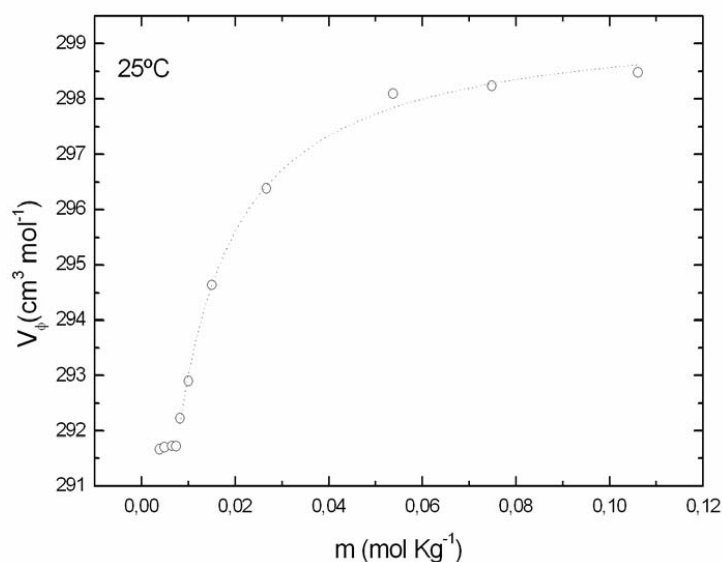


Figura 5.14 volumen molar aparente para el C12PBr a 25°C

Capítulo 5 : Densidad en los compuestos de alquilpiridinio

En la figura anterior se pueden diferenciar dos zonas, una prácticamente plana, es la que corresponde a la región premicelar; seguida de otra en la cual el volumen molar aparente crece acusadamente con la concentración hasta llegar a un “plateau”. La zona de crecimiento abrupto corresponde al entorno de la cmc, mientras que en el plateau podemos considerar que el sistema micelar está estabilizado.

En la región por encima de la cmc hemos ajustado los valores a una función asíntota de la forma

$$V_{\phi} = V_{\phi}^{cmc} + \Delta V_{\phi}^m \frac{(m - cmc)}{[B + (m - cmc)]}$$

donde B es un parámetro ajustable sin especial significado físico, V_{ϕ}^{cmc} es el volumen molar aparente en la cmc, ΔV_{ϕ}^m es la diferencia entre el valor límite asíntótico a concentraciones suficientemente altas y suele identificarse con la variación del volumen molar aparente como consecuencia de la formación de la micela.

El comportamiento de la figura 5.14 es común a todos los sistemas estudiados para los cuales se han obtenido los parámetros V_{ϕ}^{cmc} y ΔV_{ϕ}^m que aparecen en la ecuación anterior. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

C12PBr

t (°C)	V_{ϕ}^{cmc} (cm ³ mol ⁻¹)	V_{ϕ}^{mic} (cm ³ mol ⁻¹)	ΔV_{ϕ}^m (cm ³ mol ⁻¹)
15	289,92	296,88	6,96
20	291,71	299,76	8,05
25	293,39	299,40	6,01
30	295,40	301,79	6,39
35	297,26	302,75	5,49
40	298,94	304,07	5,13

Tabla 5.8 valores para V_{ϕ}^{cmc} , ΔV_{ϕ}^m y V_{ϕ}^{mic} para el C12PBr a diferentes temperaturas

Capítulo 5 : Densidad en los compuestos de alquilpiridinio

Podemos comparar estos resultados con los que aparecen en la tabla 5.1 apreciándose una diferencia del 0,6 % en el peor de los casos, lo que nos asegura la fiabilidad de nuestros resultados. Quiere decir que los valores de V_{ϕ}^{mon} y V_{ϕ}^{mic} no son una construcción matemática sino magnitudes con pleno sentido físico y cuyo cálculo no depende del método termodinámico analítico utilizado para su obtención.

Puede comprobarse igualmente para el resto de los sistemas estudiados.

C14PBr

t (°C)	V_{ϕ}^{cmc} (cm ³ mol ⁻¹)	V_{ϕ}^{mic} (cm ³ mol ⁻¹)	ΔV_{ϕ}^m (cm ³ mol ⁻¹)
15	314,74	328,50	13,76
20	319,36	330,30	10,94
25	321,91	331,73	9,82
30	324,09	333,10	9,01
35	326,71	334,55	7,84
40	329,83	336,27	6,44

Tabla 5. 9 valores para V_{ϕ}^{cmc} , ΔV_{ϕ}^m y V_{ϕ}^{mic} para el C14PBr a diferentes temperaturas

C15PBr

t (°C)	V_{ϕ}^{cmc} (cm ³ mol ⁻¹)	V_{ϕ}^{mic} (cm ³ mol ⁻¹)	ΔV_{ϕ}^m (cm ³ mol ⁻¹)
15	-	-	-
20	339,98	347,29	7,31
25	340,35	349,29	8,94
30	343,28	350,26	6,98
35	345,98	351,73	5,75
40	349,36	352,99	3,63

Tabla 5. 10 valores para V_{ϕ}^{cmc} , ΔV_{ϕ}^m y V_{ϕ}^{mic} para el C15PBr a diferentes temperaturas.

C16PBr

t (°C)	V_{ϕ}^{cmc} (cm ³ mol ⁻¹)	V_{ϕ}^{mic} (cm ³ mol ⁻¹)	ΔV_{ϕ}^m (cm ³ mol ⁻¹)
15	-	-	-
20	-	-	-
25	-	-	-
30	377,23	380,15	2,98
35	367,61	380,18	12,57
40	366,87	376,57	9,7

Tabla 5. 11 valores para V_{ϕ}^{cmc} , ΔV_{ϕ}^m y V_{ϕ}^{mic} para el C16PBr a diferentes temperaturas

Lo mismo para las sales de cloro, obteniéndose los siguientes resultados expresados en las tablas siguientes

C12PCl

t (°C)	V_{ϕ}^{cmc} (cm ³ mol ⁻¹)	V_{ϕ}^{mic} (cm ³ mol ⁻¹)	ΔV_{ϕ}^m (cm ³ mol ⁻¹)
10	277,99	290,68	12,69
15	279,60	291,67	11,97
20	281,21	292,45	11,24
25	284,65	291,88	7,23
30	284,87	294,41	9,54
35	287,05	295,45	8,4
40	289,14	296,74	7,6

Tabla 5. 12 valores para V_{ϕ}^{cmc} , ΔV_{ϕ}^m y V_{ϕ}^{mic} para el C12PCl a diferentes temperaturas

C14PCl

t (°C)	V_{ϕ}^{cmc} (cm ³ mol ⁻¹)	V_{ϕ}^{mic} (cm ³ mol ⁻¹)	ΔV_{ϕ}^m (cm ³ mol ⁻¹)
15	293,09	304,44	11,35
20	294,85	306,11	11,26
25	298,19	305,61	7,42
30	299,73	309,32	9,59
35	301,07	309,79	8,7
40	302,83	311,06	8,23

Tabla 5. 13 valores para V_{ϕ}^{cmc} , ΔV_{ϕ}^m y V_{ϕ}^{mic} para el C14PCl a diferentes temperaturas

C16PCI

t (°C)	V_{ϕ}^{cmc} (cm ³ mol ⁻¹)	V_{ϕ}^{mic} (cm ³ mol ⁻¹)	ΔV_{ϕ}^m (cm ³ mol ⁻¹)
15	360,51	375,45	14,95
20	361,86	377,14	15,28
25	365,78	379,32	13,54
30	370,42	382,49	12,07
35	372,29	383,66	11,37
40	376,56	384,41	7,85

Tabla 5. 14 valores para V_{ϕ}^{cmc} , ΔV_{ϕ}^m y V_{ϕ}^{mic} para el C16PCI a diferentes temperaturas.

Los resultados obtenidos están en perfecta consonancia con los ofrecidos por la literatura, por ejemplo con los hallado por Causi et al [6] para la serie de homólogos del cloruro de piridinio; para el dodecil 286,0 cm³ mol⁻¹ en forma monomérica y 292,0 cm³ mol⁻¹ para el caso micelar a 25°C [6]. Extrapolando a partir de los datos del octil (222,1 cm³ mol⁻¹ y 225,0 cm³ mol⁻¹), decil (254,9 cm³ mol⁻¹ y 259,4 cm³ mol⁻¹) y del propio dodecil, podemos suponer que los valores para el tetradecil y hexadecil, que hemos encontrado están en sintonía con lo esperado.

Si comparamos estos datos con otros tensioactivos por ejemplo con el bromuro de dodecil dimetilbencilamonio, a 25°C [7] que tiene un valor de 349,8 cm³ mol⁻¹ para el volumen del monómero, se puede estimar un decremento, como consecuencia de introducir el grupo piridinio en la cabeza de 54 cm³ mol⁻¹.

En el caso de la sal de cloro el volumen molar para el monómero a 25°C para el homólogo del dodecildimetilbencilamonio de 341,0 cm³ mol⁻¹ [8] el decremento es de 57°C.

Si la comparación la tomamos frente a los clásicos alquiltrimetilamonio, el resultado es siguiente para el cloruro de dodeciltrimetilamonio a 25°C, tomaremos 283 cm³ mol⁻¹, que es el valor medio hallado a partir de los datos de la bibliografía [9-13], resultando un incremento de 1 cm³ mol⁻¹, al introducir el grupo piridinio en la cabeza polar, que no nos parece un resultado significativo.

Se puede observar en las tablas anteriores una clara tendencia del ΔV_{ϕ}^m a disminuir con la temperatura. Algunos autores como Zielinsky et al [9] sugieren que este efecto indica que la deshidratación de los grupos iónicos de cabeza puede decrecer con la temperatura. Una tendencia similar se encuentra para otros tensioactivos tales como el dodecilsulfato de sodio o el decanoato de sodio [9]. Esta tendencia se muestra en la figura 5.15, donde se representa el incremento del volumen molar aparente de la micela frente a la temperatura.

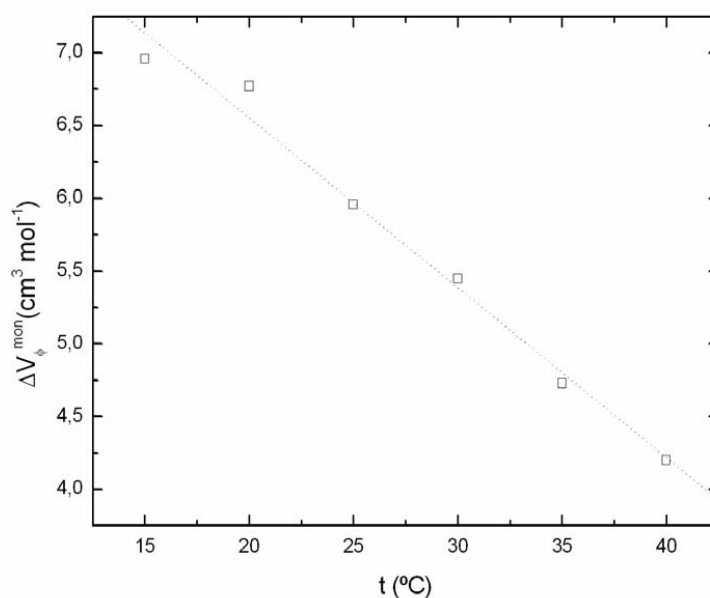


Figura 5.15 ΔV_{ϕ}^m frente a la temperatura para el C12PBr

Asimismo, a partir de los datos de los volúmenes molares aparentes pueden obtenerse los coeficientes de dilatación térmica aparente, definido como

$$\alpha = \frac{1}{V_{\phi}} \left(\frac{\partial V_{\phi}}{\partial T} \right)_{P, n_j}. \text{ Esta magnitud nos informa de las interacciones soluto-soluto [14].}$$

Se han calculado los coeficientes de dilatación térmica aparente para la forma monomérica libre y micelar, teniendo en cuenta la dependencia con la temperatura del volumen molar aparente de ambas especies, aproximando a rectas de cuyas pendientes se obtienen los citados coeficientes.

En la figura 5.16 se representan los coeficientes de dilatación térmica frente a la temperatura del C12PBr

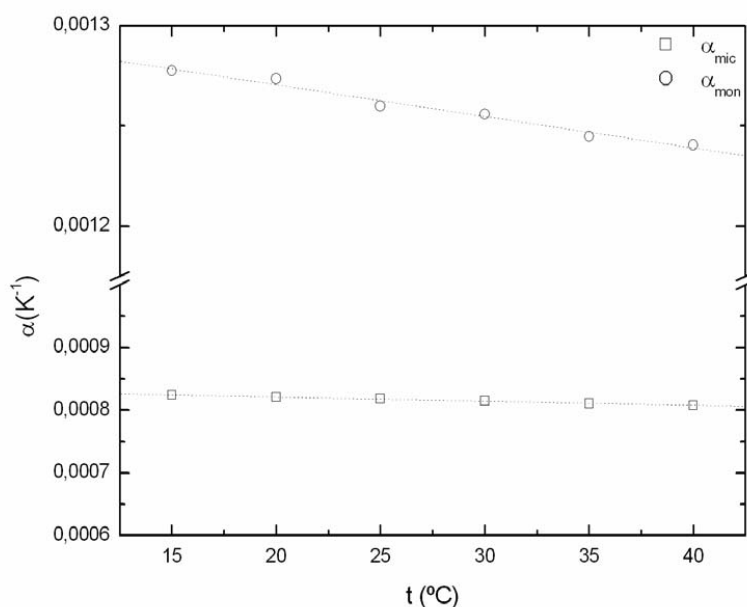


Figura 5.16 Coeficientes de dilatación térmica aparente en forma monomérica y micelar para el C12PBr a diferentes temperaturas.

Se puede observar que ambos coeficientes decrecen al aumentar la temperatura. Este comportamiento puede justificarse teniendo en cuenta la agitación térmica que aumenta con la temperatura, consecuentemente la hidratación micelar decrece.

Los mayores valores del coeficiente de dilatación para los monómeros expresan una hidratación dominante con respecto a las micelas, y su pendiente mayor indica que la agitación térmica tiene una también mayor influencia que en el caso de las micelas.

5.3. Sumario

Con el fin de obtener información general de cada familia de homólogos, se procederá a discutir los resultados en conjunto, en lugar de hacerlo para cada uno de ellos, tal y como se realizó en los apartados precedentes.

Podemos expresar los resultados de la densidad en función de la longitud de la cadena para 30°C. En la figura 5.17 se representa la densidad reducida frente a la molalidad para las sales de bromo.

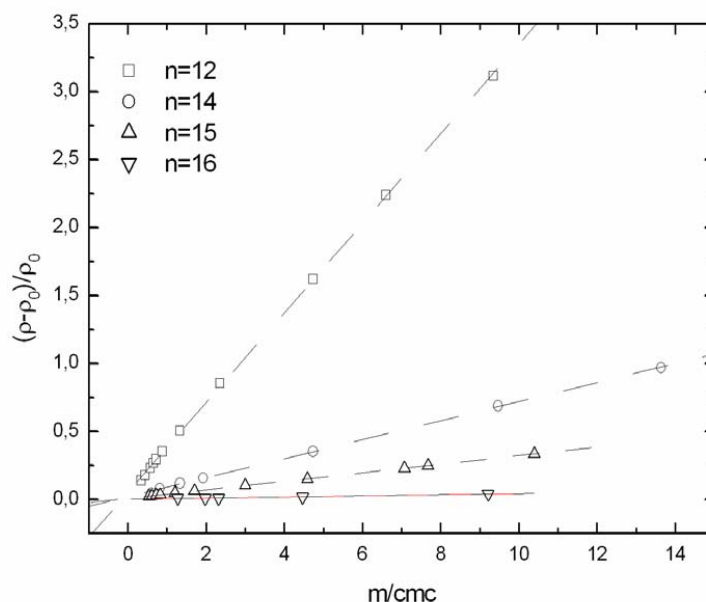


Figura 5.17 Densidad reducida frente a la molalidad /cmc de CnPBr a 30°C

En la tabla 5.15 se muestran los valores de cada una de las pendientes de las rectas del ajuste lineal de la densidad frente a la molalidad en la zona postmicelar y el coeficiente de regresión lineal para cada cadena de los tensioactivos de contraíón bromo.

Capítulo 5 : Densidad en los compuestos de alquilpiridinio

n	12	14	15	16
B	0,33	0,069	0,032	0,0041
R	0,999	0,999	0,998	0,999

Tabla 5.15 pendiente, B y coeficiente de regresión lineal de la densidad frente a la molalidad en la zona postmicelar para cada longitud de cadena de los C_nPBr

De la tabla 5.15 no puede extraerse una ley general, aunque se aprecia claramente una disminución de la pendiente de la densidad frente a la longitud de la cadena, esta disminución no tiene, de acuerdo con nuestros datos, un carácter lineal, más bien asemeja una función de segundo orden, pero para asegurarlo se precisaría estudiar más cadenas de la misma serie homóloga.

En la figura 5.18 se representa la densidad normalizada en función de la cadena para las sales de cloro estudiadas

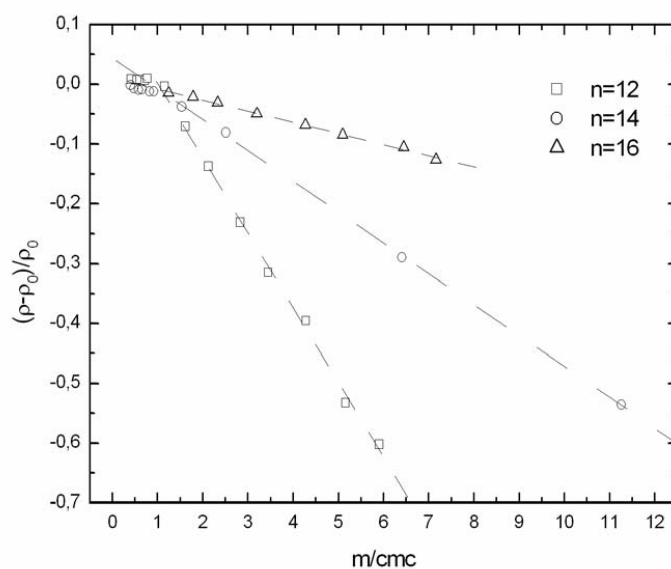


Figura 5.18 Densidad reducida frente a la molalidad/cmc de C_nPCI a 30°C

En la región postmicelar se observa que la pendiente de la representación gráfica varía con el número de átomos de la cadena. Asimismo puede verse que esa

variación es más acentuada en los cloruros, siendo, además la pendiente mucho mayor que en los bromuros. Algo que ya ha sido referenciado por otros autores [2,3,16].

Igual que el caso de las sales brómicas, también en este se referencian las pendientes y coeficientes de regresión de las rectas que ajustan la densidad frente a la molalidad.

n	12	14	16
B	-0,12	-0,049	-0,019
R	0,997	0,998	0,997

Tabla 5.16 pendiente, B y coeficiente de regresión lineal de la densidad frente a la molalidad en la zona postmicelar para cada longitud de cadena de los $C_n\text{PCl}$

En este caso la relación de la pendiente con el número de carbonos de la cadena parece tener una dependencia lineal, pero con sólo tres cadenas diferentes no se puede establecer la certeza de tal predicción.

El cambio del ion Cl^- por Br^- produce un drástico cambio en el comportamiento de la densidad. Esto puede apreciarse más claramente en la figura 5.19 en donde se ha representado la densidad reducida frente a la molalidad para el C_{12}PBr y C_{12}PCl para 30°C .

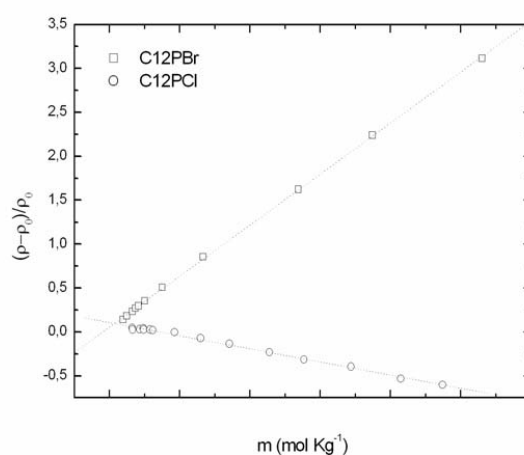


Figura 5.19 Densidad reducida frente a la molalidad para el C_{12}PBr y C_{12}PCl a 25°C

Analizaremos por último, la dependencia de los volúmenes molares aparentes del tensioactivo en fase acuosa y de la micela con la longitud de la cadena, n . En la figura 5.20 se muestran para las sales de bromo y en la 5.21 para las de cloro.

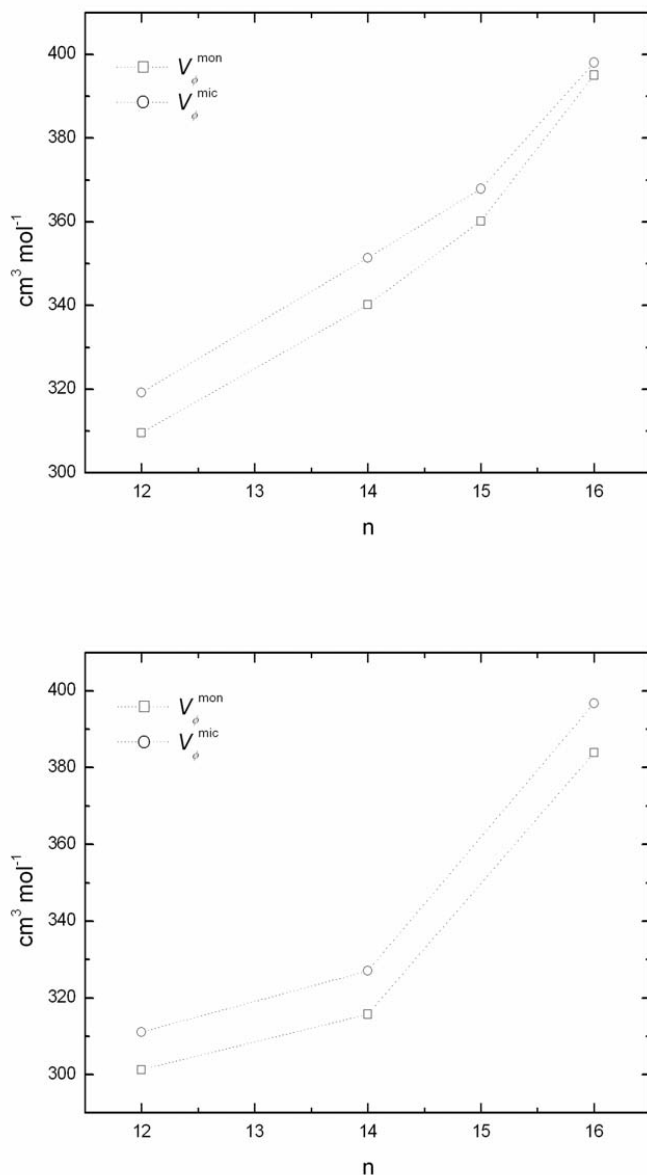


Figura 5.20 y 5.21 Volúmenes molares aparentes del monómero y de la micela para el CnPBr y CnPcl frente al número de carbonos, n a 30°C .

Capítulo 5 : Densidad en los compuestos de alquilpiridinio

Las gráficas anteriores no parecen vislumbrar una correlación clara entre los volúmenes molares aparentes del tensioactivo en la fase acuosa y micelar. Y aunque no parece que el cambio de contracción afecte demasiado a estas magnitudes, podemos observar que los volúmenes del contraión cloro crecen más abruptamente que los del bromo.

5.4. Bibliografía

- [1] M. Gutiérrez-Pichel, Pablo Tabeada, Luis M. Varela, David Attwood, Victor Mosquera, Langmuir 18 (2002) 3650
- [2] K.M. Kale, R. Zana, J. Colloid Int. Sci. 61 (1977) 312.
- [3] S. Milloto, M.S. Bakshi, R. Crisantino, R. De Lisi, J. Colloid Int. Sci. 158 (1993) 354.
- [4] M. A. Morini, R. M. Minardi, P. C. Shultz, J. E. Puig, J. L. Rodríguez, Colloid Polym. Sci. 276 (1998) 738
- [5] R. Zana “Surfactant Solutions: New Methods of Investigation” (1987) Marcel Dekker, Inc.
- [6] S. Causi, R. De Lisi, S. Milioto, J. Sol. Chem., 20 (1991) 1031
- [7] A González-Pérez, J. L. Del Castillo, J. Czapkiewicz, J. R. Rodríguez, Colloid Poly. Sci. 280 (2002) 503.
- [8] A González-Pérez, J. L. Del Castillo, J. Czapkiewicz, J. R. Rodríguez, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 1720
- [9] R. Zielinski, S. Ikeda, H. Nomura, S. Kato, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 84 (1988) 151.
- [10] J. M. Coorkill, J. F. Goodman, T. Walker, Tans. Faraday Soc. 63 (1967) 768
- [11] D. E. Guveli, J. B. Kayes, S. S. Davis, J. Colloid. Int. Sci. 82 (1981) 307
- [12] T. Imae, A. Abe, Y. Taguchi, S. Ikeda, J. Colloid. Int. Sci. 109 (1986) 567
- [13] G. González-Gaitano, A. Crespo, G. Tardajos, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 1869
- [14] K. Shinoda, E. Hutchinson, J. Phys. Chem. 66 (1962) 577.
- [15] J. Serjanck, K. Kogej, J. Cerar, Langmuir 15 (1999) 5023
- [16] R. De Lisi, B. Maronguin, S. Milloto, B. Pittau, S. Proceda, J. Sol. Chem., 26 (1997) 889.



CAPÍTULO 6:

VELOCIDAD DEL SONIDO Y COMPRESIBILIDAD ADIABÁTICA EN LOS COMPUESTOS DE ALQUILPIRIDINIO

6.1 Introducción

Las moléculas de tensioactivo en una disolución acuosa existen en forma monomérica por debajo de la cmc, mientras que pueden coexistir en forma monomérica y micelar por encima de la cmc. Una disolución de tensioactivo iónico en agua causa en general una contracción en el volumen y un descenso de la compresibilidad, debido a los efectos de electrostricción de los grupos iónicos y la hidratación tanto de estos como de la cola hidrocarbonada [1].

Al aumentar la concentración más allá de la cmc, las moléculas de tensioactivo se asocian en micelas. Se asume que en su interior, las micelas, tienen una estructura similar a las de un líquido hidrocarbonado [2-4], de esta forma son capaces de incorporar varios materiales insolubles en agua dentro de ella. Son varios los autores, tales como Shigehara y Bloor et al [5-15], que midieron la velocidad del sonido de tensioactivos en disolución acuosa y estudiaron su compresibilidad adiabática, tanto en su forma monomérica como en la micelar.

En la presente memoria se detallan los resultados obtenidos de la velocidad de sonido para las sales de cloro y bromo de los alquilpiridinio a la vez que se obtienen valores para la compresibilidad adiabática del tensioactivo en fase acuosa y micelar.

6.2. Velocidad del Sonido

6.2.1 Bromuros de alquilpiridinio

6.2.1.1 Bromuro de dodecilpiridinio (C12PBr)

Las medidas de velocidad del sonido para todas las sales estudiadas en el presente capítulo, se realizaron siguiendo los mismos procedimientos experimentales expuestos en los anteriores capítulos.

En primer lugar se prepararon diferentes disoluciones a concentraciones inferiores y superiores a la concentración micelar crítica, en agua destilada; siendo sometidas con posterioridad a un baño ultrasónico, tal como ya fue descrito en el capítulo que dedicamos a la conductividad.

El dispositivo utilizado para la obtención de los datos que este capítulo contiene, es de la marca Anton Paar modelo DSA 5000. Este dispositivo lleva asociada una célula de acero inoxidable que permite la medición de la velocidad de sonido en el seno de la muestra con alta resolución, tal y como ya se adelantó en el capítulo 3 apartado 3.1.2.

En la figura 6.1 se representa la velocidad del sonido del C12PBr frente a la molalidad para las temperaturas de 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C

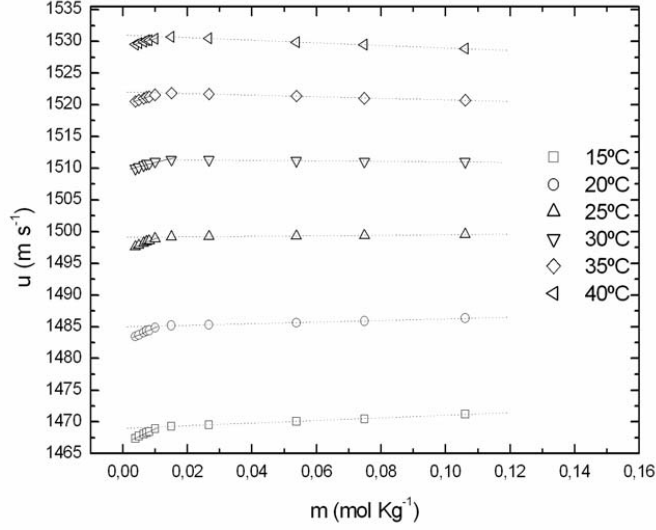


Figura 6.1 velocidad del sonido para el C12PBr para las temperaturas indicadas

Para facilitar la visualización, en la figura 6.2 se representa la velocidad del sonido frente a la molalidad a una única temperatura de 15°C. En ella puede verse como la velocidad del sonido presenta un comportamiento lineal con la molalidad distinguiendo dos regiones. Para un sistema micelar la dependencia de la velocidad del sonido con la molalidad puede expresarse mediante las ecuaciones (28) y (35) del apéndice 2

$$2 \cdot 10^3 \frac{u - u_0}{u_0} = \left[2\rho_0 v_{\phi_s}^{mon} - \rho_0 v_{\phi_s}^{mon} \frac{\kappa_{S_{\phi_s}}^{mon}}{\kappa_{S_0}} - M_s \right] m \quad m < m_{cmc} \quad (A2.28)$$

$$2 \cdot 10^3 \frac{u - u_0}{u_0} = \rho_0 \left[2v_{\phi_s}^{mon} - 2v_{\phi_s}^{mic} + v_{\phi_s}^{mon} \frac{\kappa_{S_{\phi_s}}^{mon}}{\kappa_{S_0}} - v_{\phi_s}^{mic} \frac{\kappa_{S_{\phi_s}}^{mic}}{\kappa_{S_0}} \right] m_{cmc} + \left[2\rho_0 v_{\phi_s}^{mic} + \rho_0 v_{\phi_s}^{mic} \frac{\kappa_{S_{\phi_s}}^{mic}}{\kappa_{S_0}} - M_s \right] m \quad m > m_{cmc} \quad (A2.35)$$

donde u es la velocidad del sonido en el seno de la disolución; u_0 la velocidad del sonido en el seno del disolvente puro, que en nuestro caso es agua κ_{s_0} , $\kappa_{s\phi_0}^{mon}$ y $\kappa_{s\phi_0}^{mic}$ los coeficientes de compresibilidad adiabáticos aparentes del disolvente puro que depende de la temperatura, del tensioactivo en fase acuosa y del monómero micelizado, respectivamente (ver apéndice 2); $v_{\phi_s}^{mon}$ y $v_{\phi_s}^{mic}$ son los volúmenes molares aparentes del tensioactivo en fase acuosa y de la micela, respectivamente y m la molalidad del tensioactivo en la fase acuosa y ρ_0 la densidad del disolvente puro.

Suponiendo que los coeficientes y volúmenes molares aparentes no dependan sensiblemente de la concentración, tales ecuaciones predicen un comportamiento lineal de la velocidad del sonido con la concentración molal, tal como se observa en las figuras 6.1 y 6.2. Realizando a cada temperatura sendos ajustes lineales, como en el caso de la conductividad, se puede obtener la cmc tal y como ya se ha realizado en el caso conductométrico, es decir como la abscisa correspondiente al punto de intersección de dichas rectas.

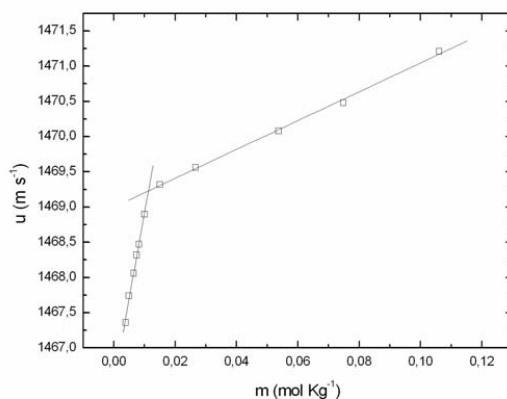


Figura 6.2 velocidad del sonido para el C12PBr a 15°C

En la tabla 6.1 se comparan los resultados obtenidos para la cmc mediante la velocidad del sonido con los hallados mediante la conductividad.

T (°C)	cmc (mol Kg ⁻¹) (u)	cmc (mol Kg ⁻¹) (κ)	Diferencia (%)
15°C	0,0111	0,0118	5,9
20°C	0,0110	0,0112	1,7
25°C	0,0114	0,0112	1,7
30°C	0,0114	0,0114	-
35°C	0,0119	0,0119	-
40°C	0,0121	0,0122	0,8

Tabla 6.1 resultados de la cmc para el C12PBr mediante las mediadas de la velocidad del sonido (u) y la conductividad (κ)

Tal y como se aprecia en la tabla 6.1 los resultados obtenidos mediante la técnica de la velocidad ultrasónica son similares a los obtenidos mediante la conductividad. Sólo a la temperatura más baja se obtiene el caso más desfavorable con una diferencia de un 6% aproximadamente

6.2.1.2 Bromuro de tetradecilpiridinio (C14PBr)

Los resultados para el C14PBr se muestran a continuación, en la gráfica 6.3

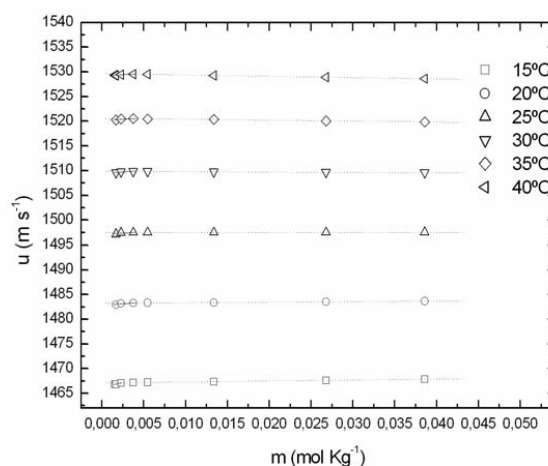


Figura 6.3 velocidad del sonido para el C14PBr a las diferentes temperaturas

Los resultados para la cmc obtenidos mediante la técnica ultrasónica se comparan con los de la conductométrica en la tabla 6.2

T (°C)	cmc (mol Kg ⁻¹) (u)	cmc (mol Kg ⁻¹) (κ)	Diferencia (%)
15°C	0,0024	0,0027	11
20°C	0,0025	0,0027	7,4
25°C	0,0025	0,0028	10,7
30°C	0,0026	0,0028	7,1
35°C	0,0026	0,0029	10,3
40°C	0,0027	0,0031	12,9

Tabla 6.2 resultados de la cmc para el C14PBr mediante las mediadas de la velocidad del sonido (u) y la conductividad (κ)

El desacuerdo máximo, 13%, se encuentra a la temperatura de 40°C.

6.2.1.3. Bromuro de pentadecilpiridinio (C15PBr)

La gráfica 6.4 muestra la representación de la velocidad del sonido frente a la molalidad a las temperaturas de 20°C a 40°C.

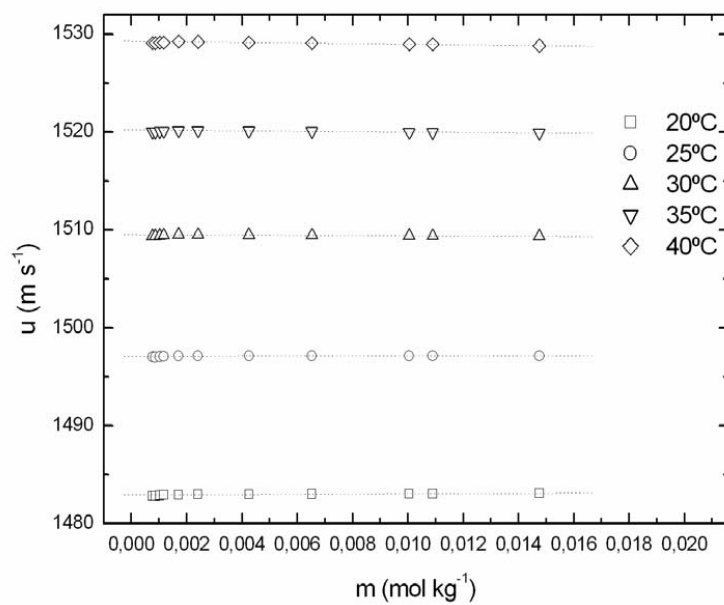


Figura 6.4 velocidad del sonido frente a la molalidad para el C15PBr a las temperaturas indicadas

Una de las isotermas de esta figura, la correspondiente a 35°C, se ha representado aparte, en la figura 6.5.

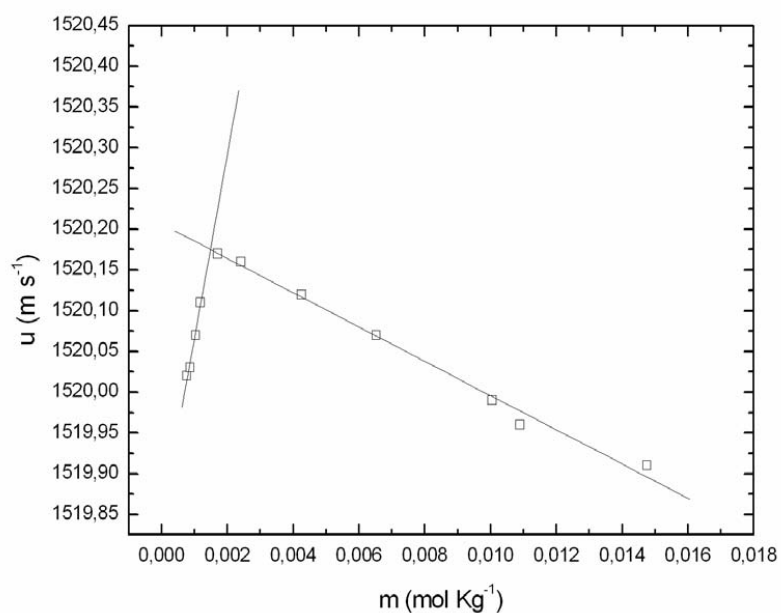


Figura 6.5 velocidad del sonido frente a la molalidad a 15°C para las disoluciones de C15PBr

Es digno de mención la pendiente negativa en la región postmicelar, tal comportamiento no es exclusivo para el C15PBr, si no que es común a todos los compuestos estudiados cuando la temperatura es suficientemente elevada.

La tabla 6.3 se dan los valores de las cmc_s calculadas por esta técnica y las obtenidas por conductividad, igual que hicimos en los casos anteriores.

T (°C)	cmc (mol Kg ⁻¹) (u)	cmc (mol Kg ⁻¹) (κ)	Diferencia (%)
20°C	0,00127	0,00132	3,78
25°C	0,00135	0,00137	1,45
30°C	0,00140	0,00142	1,41
35°C	0,00150	0,00153	1,96
40°C	0,00170	0,00166	2,41

Tabla 6.3 cmc a cada temperatura para el C15PBr mediante técnicas de velocidad del sonido, u y conductividad, κ

6.2.1.4. Bromuro de hexadecilpiridinio (C16PBr)

Como ya fue indicado en el capítulo dedicado a las densidades, las sales de cadena larga, como la actual, presentan dificultad cuando se quiere medir por debajo de la concentración micelar crítica, debido a que la precisión del aparato prácticamente no distingue, a tan bajas concentraciones, los valores de las magnitudes de las disoluciones frente a las del disolvente. Por tanto no es posible determinar la cmc utilizando esta técnica. La figura 6.6 muestra los valores de la velocidad del sonido para disoluciones acuosas por encima de la concentración micelar crítica.

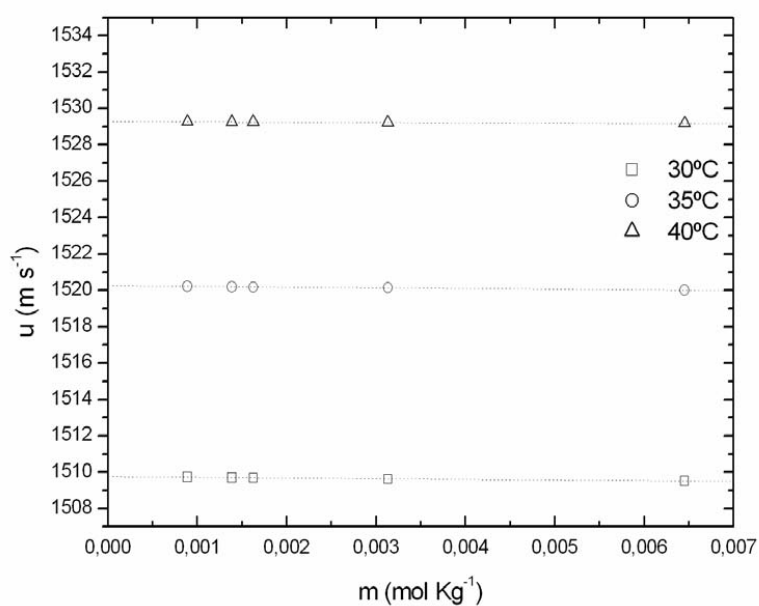


Figura 6.6 velocidad del sonido frente a la molalidad para el C16PBr a las temperaturas indicadas

Capítulo 6: Velocidad del sonido y compresibilidad adiabática en los compuestos de alquilpiridinio

Tomando el valor de las pendientes en la zona premicelar y utilizando la ecuación (A2.28) puede obtenerse el valor del coeficiente de compresibilidad adiabática de tensioactivo en fase acuosa, $\kappa_{S\phi_0}^{mon}$, para cada uno de los sistemas estudiados, cuyos valores se relacionan en la tabla siguiente y que podrán ser comparados con los que se calculen mediante otro procedimiento en el apartado 6.2. Cabe señalar que la ausencia de valores de los coeficientes de compresibilidad para el C16PBr se debe a la falta de datos experimentales para concentraciones inferiores a la cmc, tal y como se expone en el principio de este epígrafe.

T (°C)	C12PBr (Pa ⁻¹)	C14PBr (Pa ⁻¹)	C15PBr (Pa ⁻¹)
15	-1,38.10 ⁻¹⁰	-6,36.10 ⁻¹⁰	-
20	-8,81.10 ⁻¹⁰	-3,86.10 ⁻¹⁰	-1,77.10 ⁻¹⁰
25	-3,18.10 ⁻¹⁰	-2,79.10 ⁻¹⁰	-1,16.10 ⁻¹⁰
30	1,75.10 ⁻¹¹	-3,53.10 ⁻¹⁰	-4,36.10 ⁻¹¹
35	5,62.10 ⁻¹¹	1,82.10 ⁻¹⁰	2,26.10 ⁻¹¹
40	9,85.10 ⁻¹¹	1,93.10 ⁻¹⁰	1,40.10 ⁻¹⁰

Tabla 6.4 valores del coeficiente de compresibilidad adiabática en fase acuosa, $\kappa_{S\phi_0}^{mon}$ para los tensioactivos y temperaturas indicadas

6.2.2. Cloruros de alquilpiridinio

Se han realizado medidas de velocidad del sonido para las cadena 12, 14 y 16 de estas sales

2.1. Cloruro de dodecylpiridinio (C12PCl)

Se ha procedido de la misma forma que en las sales de bromo con la salvedad de que en el caso actual se ha realizado una medida adicional a 10°C. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.7.

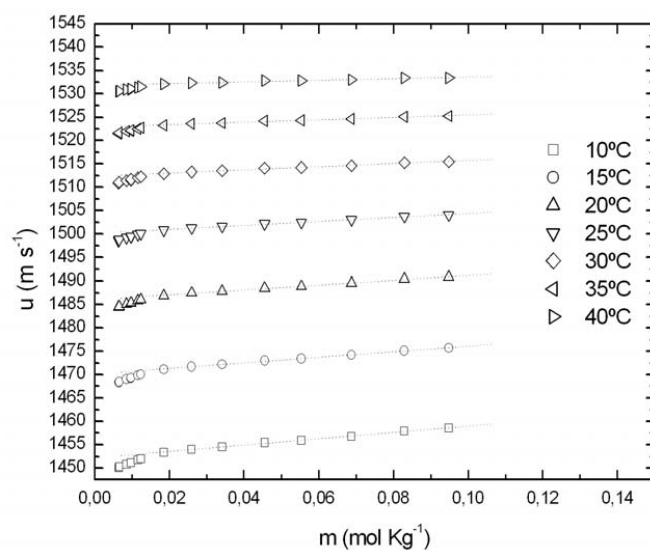


Figura 6.7 Velocidad del sonido frente a la molalidad para el C12PCl las temperaturas indicadas

Como en los casos anteriores se muestra la gráfica de la velocidad del sonido frente a la molalidad para las disoluciones de esta sal a una sola temperatura. En este caso a 10°C. El resultado se muestra en la figura 6.8.

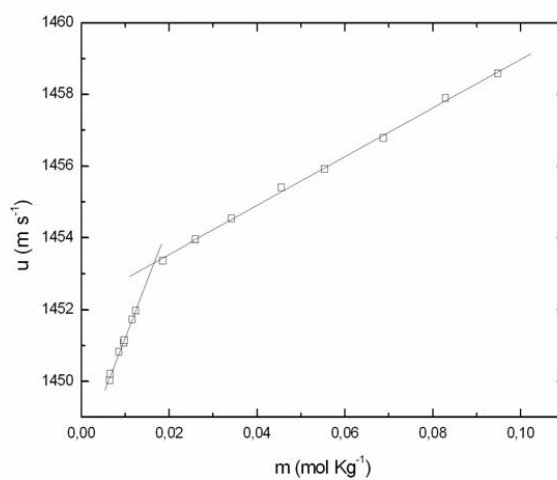


Figura 6.8 velocidad del sonido frente a la molalidad para el C15PBr a 10°C

Los valores obtenidos para la cmc mediante esta técnica comparados con los obtenidos mediante conductividad se muestran en la tabla 6.5

T (°C)	cmc (mol Kg ⁻¹) (u)	cmc (mol Kg ⁻¹) (κ)	Diferencia (%)
10°C	0,0168	0,0191	12,1
15°C	0,0165	0,0181	8,8
20°C	0,0162	0,0164	1,2
25°C	0,0161	0,0157	2,5
30°C	0,0161	0,0158	1,9
35°C	0,0169	0,0167	1,2
40°C	0,0174	0,0181	3,9

Tabla 6.5 cmc a cada temperatura para el C12PCl mediante técnicas de velocidad del sonido, u y conductividad, κ

La tabla muestra un desacuerdo máximo para la temperatura más baja que asciende a un 12% aproximadamente.

6.2.2.2. Cloruro de tetradecilpiridinio (C14PCl)

Igual que en el caso anterior mostramos en primer lugar los resultados de las velocidades del sonido, fig 6.9 para todas las temperaturas y posteriormente a una sola; en este caso la escogida fue a 30°C y se ha representado en la 6.10.

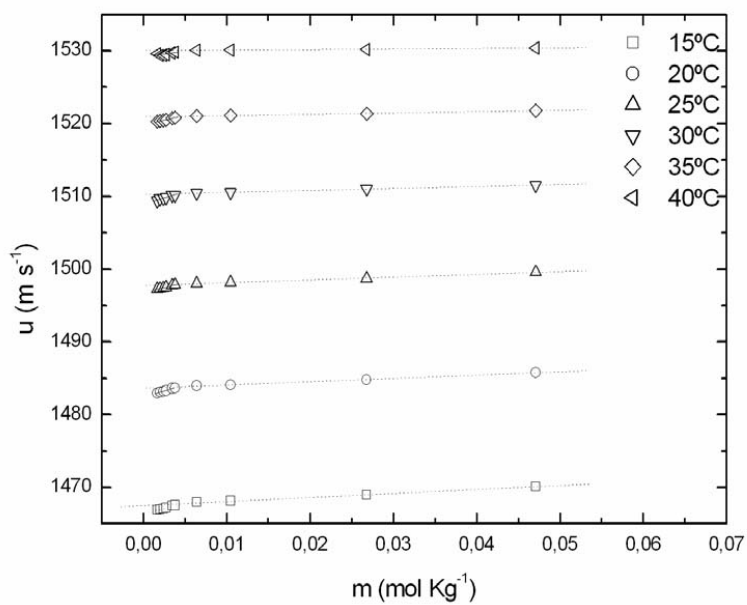


Figura 6.9 velocidad del sonido frente a la molalidad para el C14PCl las temperaturas indicadas

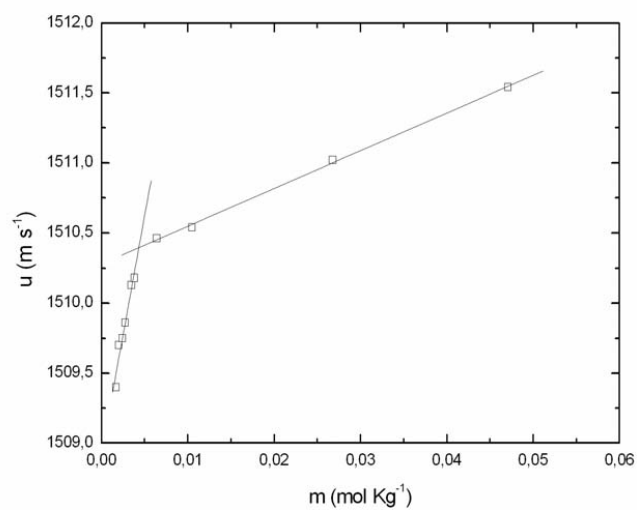


Figura 6.10 velocidad del sonido frente a la molalidad para el C14PCl a 30°C

Los valores de la cmc son los que aparecen en la tabla 6.6.

T (°C)	cmc (mol Kg ⁻¹) (u)	cmc (mol Kg ⁻¹) (κ)	Diferencia (%)
15°C	0,00449	0,00451	0,4
20°C	0,00410	0,00430	4,7
25°C	0,00420	0,00430	2,3
30°C	0,00430	0,00440	2,3
35°C	0,00457	0,00458	0,2
40°C	0,00476	0,00472	1

Tabla 6.6 cmc a cada temperatura para el C14PCl mediante técnicas de velocidad del sonido, u y conductividad, κ

6.2.2.3. Cloruro de hexadecilpiridinio (C16PCl)

Para esta cadena no se han podido medir velocidades del sonido en la región premicelar, por tanto no se ha calculado la cmc mediante esta técnica. En la figura 6.11 se representan las velocidades del sonido para las disoluciones de esta sal en la región postmicelar para las temperaturas de 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C.

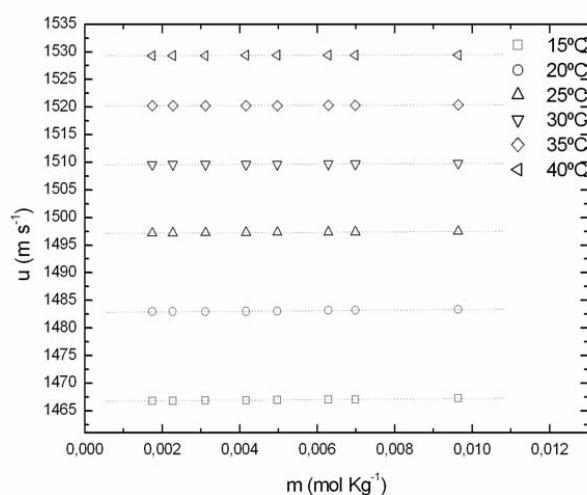


Figura 6.11 velocidad del sonido frente a la molalidad para el C16PCl las temperaturas indicadas

Igual que en el caso de las sales brómicas, también se pueden calcular para estas sales, valores del coeficiente de compresibilidad aparente para el tensioactivo en fase acuosa las temperaturas estudiadas utilizando la ecuación 28 que relaciona de manera lineal la velocidad del sonido y la molalidad en el tramo de concentraciones inferiores a la cmc.

Los resultados se muestran en la tabla 6.7. Se debe de tener en cuenta, una vez más, la imposibilidad de obtener valores de compresibilidad del monómero en fase acuosa para sales de cadena larga.

T (°C)	C12PCI (Pa ⁻¹)	C14PCI (Pa ⁻¹)
15	-1,95.10 ⁻¹⁰	-2,61.10 ⁻¹⁰
20	-1,24.10 ⁻¹⁰	-2,37.10 ⁻¹⁰
25	-6,40.10 ⁻¹¹	-1,96.10 ⁻¹⁰
30	1,82.10 ⁻¹¹	-1,33.10 ⁻¹⁰
35	5,20.10 ⁻¹¹	1,18.10 ⁻¹⁰
40	9,05.10 ⁻¹¹	-6,98.10 ⁻¹¹

Tabla 6.7 valores del coeficiente del coeficiente de compresibilidad en fase acuosa, $\kappa_{S\phi_0}^{mon}$, para los tensioactivos y temperaturas indicadas

6.3. Compresibilidad adiabática

Una forma alternativa para el análisis de los datos experimentales [16-18], consiste en el cálculo del coeficiente de compresibilidad adiabático de las disoluciones, definido por

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s$$

Como ya se ha indicado en el capítulo 3, sección 3.1.3, de la presente memoria, dicha magnitud puede obtenerse a partir de las medidas de la velocidad del sonido y de la densidad, ya que según la relación de Laplace:

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2}$$

Donde κ_s es el coeficiente de compresibilidad, ρ la densidad de la disolución y u es la velocidad del sonido en el seno de la disolución. Este es el procedimiento que hemos seguido con todas las muestras y continuación detallamos sus resultados.

6.3.1. Bromuros de alquilpiridinio

6.3.1.1. Bromuro de dodecilpiridinio (C12PBr)

En la figura 6.12 se ha representado el coeficiente de compresibilidad de la disolución frente a la concentración a 25°C.

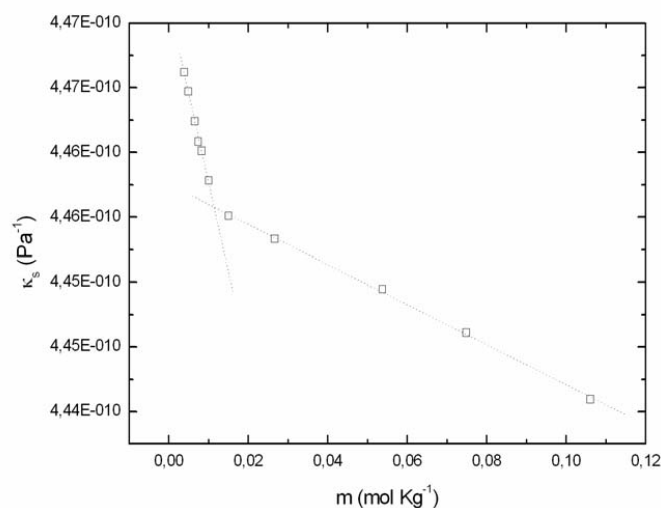


Figura 6.12 coeficiente de compresibilidad adiabática de la disolución de C12PBr frente a la molalidad a 25°C.

En orden a la visualización de todas las compresibilidades obtenidas a todas las temperaturas estudiadas se ha procedido a una normalización de la forma

$\frac{(\kappa_S - \kappa_{S0})}{\kappa_{S0}}$ donde κ_{S0} es el coeficiente de compresibilidad adiabática del agua. Los resultados se muestran en la gráfica 6.13

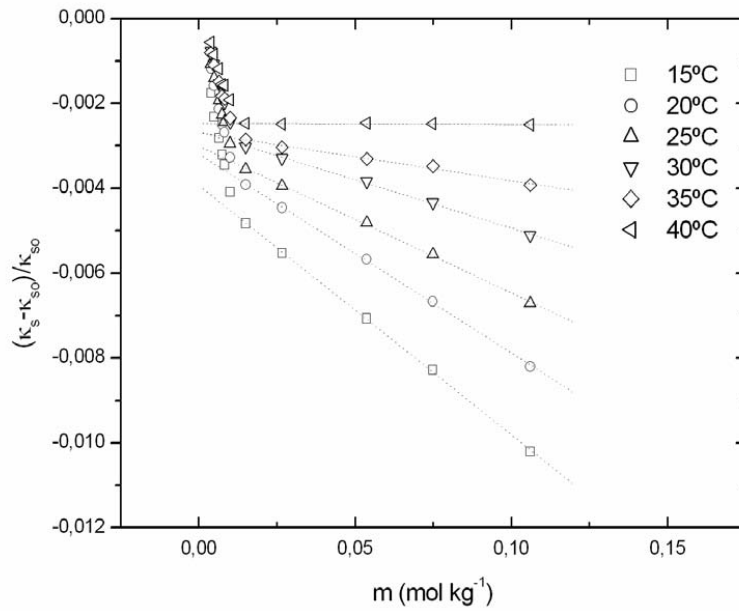


Figura 6.13 representación de los coeficientes de compresibilidad adiabáticas normalizadas frente a la molalidad para el C12PCl

Utilizando las ecuaciones del apéndice 2 el coeficiente de compresibilidad adiabático viene dado por las siguientes expresiones:

$$\frac{\kappa_S - \kappa_{S0}}{\rho_0} 1000 = \left[\gamma_{\phi_s}^{mon} (\kappa_{S_{\phi}}^{mon} - \kappa_{S_{=}}) \right] m \quad m < \text{cmc} \quad (\text{A2.7d})$$

$$\frac{\kappa_S - \kappa_{S_0}}{\rho_0} 1000 = \left[(\kappa_{S_{\phi_s}}^{mon} - \kappa_{S_0}) \nu_{\phi_s}^{mon} - (\kappa_{S_{\phi_s}}^{mic} - \kappa_{S_0}) \nu_{\phi_s}^{mic} \right] m_{cmc} + (\kappa_{S_{\phi_s}}^{mic} - \kappa_{S_0}) \nu_{\phi_s}^{mic} m$$

m > cmc (A2.7g)

Según la ecuación (A2.7d) válida en el rango premicelar, el coeficiente de compresibilidad de la disolución muestra un comportamiento lineal con la concentración. Si asumimos que tanto el coeficiente de compresibilidad aparente como el volumen molar aparente del tensioactivo en fase acuosa son poco dependientes de la concentración las ecuaciones c y d son rectas, como se observa en la figura 6.13 y más claramente en la 6.12, que mediante regresión lineal nos permite obtener los valores del coeficiente de compresibilidad adiabático aparente, cuyos resultados aparecen reflejados en la tabla 6.8, en la que también se han incluido los valores obtenidos mediante la ecuación (A1.28) según lo expuesto en el epígrafe anterior.

T (°C)	Ecuación (A2.7d) (Pa ⁻¹)	Ecuación (A1.28) (Pa ⁻¹)	Diferencia (%)
15	-1,34.10 ⁻¹⁰	-1,38.10 ⁻¹⁰	3
20	-8,41.10 ⁻¹¹	-8,81.10 ⁻¹⁰	5
25	-2,66.10 ⁻¹¹	-2,35.10 ⁻¹¹	11
30	2,20.10 ⁻¹¹	1,75.10 ⁻¹¹	20
35	6,08.10 ⁻¹¹	5,62.10 ⁻¹¹	8
40	1,03.10 ⁻¹¹	9,85.10 ⁻¹¹	4

Tabla 6.8.- Compresibilidades del monómero libre según ecuaciones (A2.7d) y (A2.28) para el C12PBr

Como se aprecia en la tabla anterior los resultados se hallan en perfecta concordancia, excepto en el caso de 30°C cuya desviación es del 20 %. Esta discordancia es explicable por la dispersión de los puntos experimentales en la región anterior a la cmc, lo que implica una cierta imprecisión en el cálculo de la pendiente en esa zona lineal.

En la figura 6.14 se representan únicamente los datos obtenidos mediante la ecuación A2.7g

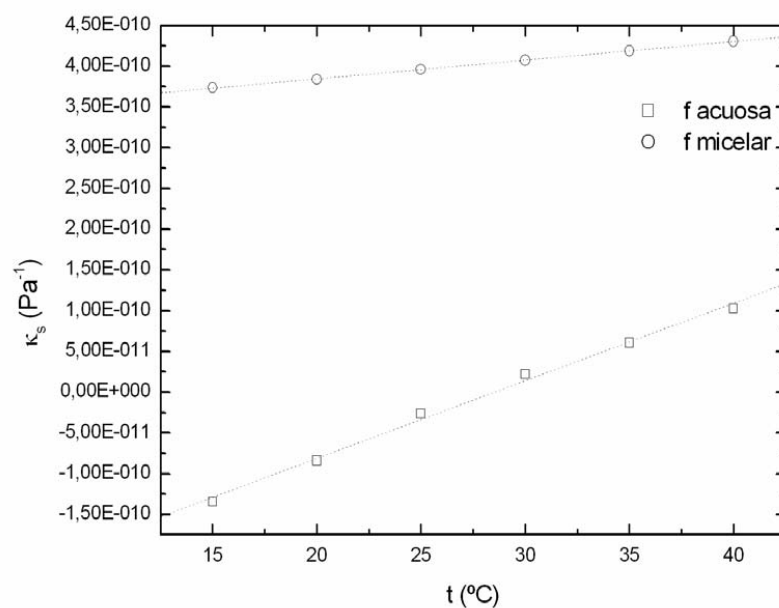


Figura 6.14.- Coeficientes de compresibilidad adiabática del tensioactivo en fase acuosa y micelar para el C12PBr frente a la temperatura

A partir de los puntos experimentales podemos obtener la recta que nos predecirá el valor del coeficiente de compresibilidad adiabática molar de los monómeros libres a otras temperaturas:

$$\kappa_S = 9,53 \cdot 10^{-12} t - 2,72 \cdot 10^{-10} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$$

Análogamente para la fase micelar se obtiene la siguiente expresión ,

$$(\kappa_S)_{mic} = 2,30 \cdot 10^{-12} t + 3,39 \cdot 10^{-10} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$$

El aumento del coeficiente de compresibilidad adiabática del tensioactivo en fase micelar con la temperatura, puede justificarse considerando la influencia de la

agitación térmica. Así a mayores temperaturas el espacio libre entre monómeros es mayor, siendo por tanto, también mayor la facilidad de ser comprimidos.

6.3.1.2 Bromuro de tetradecilpiridinio (C14PBr)

Los resultados obtenidos para esta sal se muestran en la figura siguiente

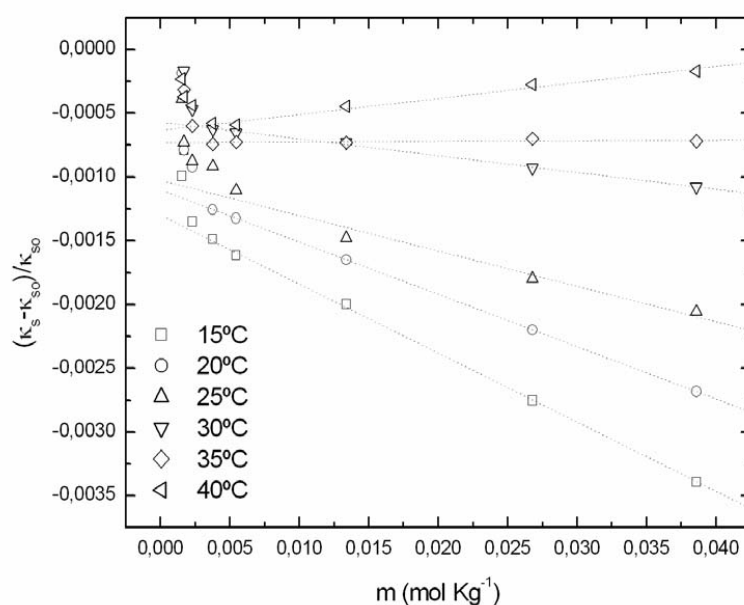


Figura 6.15 representación de los coeficientes de compresibilidad adiabática normalizados frente a la molalidad para el C14PBr a las temperaturas indicadas

Igual que en el caso del dodecilo, se calcularon los coeficientes de compresibilidad adiabática del tensioactivo en fase acuosa a las temperaturas estudiadas, las cuales se muestran en la tabla siguiente junto con las que ya se habían

obtenido en el apartado de la velocidad del sonido utilizando la ecuación 28. Estos resultados se muestran en la tabla 6.9, así como su diferencia porcentual.

T (°C)	Ecuación (A2.7d) (Pa ⁻¹)	Ecuación (A2.28) (Pa ⁻¹)	Diferencia (%)
15	-6,74.10 ⁻¹⁰	-6,37.10 ⁻¹⁰	5
20	-3,78.10 ⁻¹¹	-3,86.10 ⁻¹⁰	2
25	-2,53.10 ⁻¹¹	-2,79.10 ⁻¹¹	10
30	-3,80.10 ⁻¹¹	-3,53.10 ⁻¹¹	7
35	1,85.10 ⁻¹⁰	1,83.10 ⁻¹⁰	1
40	2,14.10 ⁻¹⁰	1,93.10 ⁻¹⁰	10

Tabla 6.9 Compresibilidades del monómero libre según ecuaciones (A2.28) y (A2.7d) para el C14PBr

Los resultados de la primera columna se muestran en la gráfica 6.16

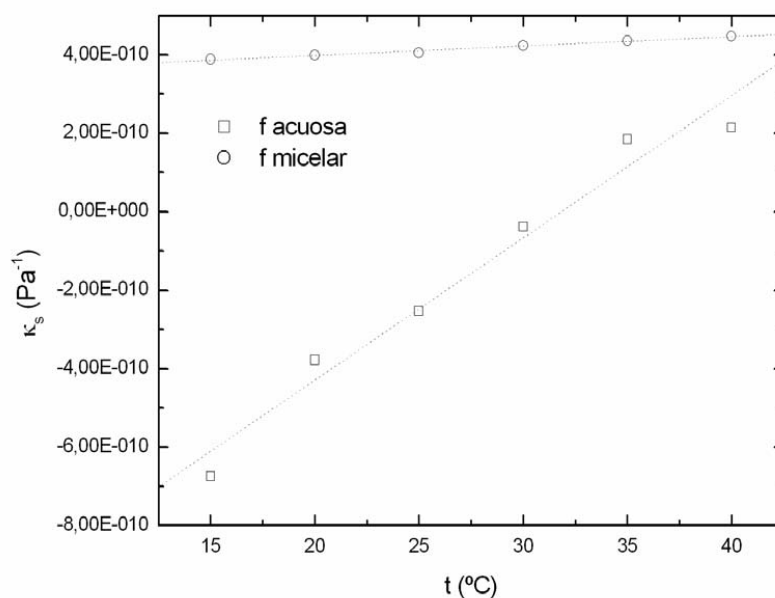


Figura 6.16.- Coeficiente de compresibilidad aparente adiabática del del C14PBr frente a la temperatura en fase acuosa y micelar

Las ecuaciones que representa las rectas anteriores tanto para la fase acuosa como micelar.

$$\kappa_S = 3,63 \cdot 10^{-11} t - 1,15 \cdot 10^{-9} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$$

$$(\kappa_S)_{\text{mic}} = 2,41 \cdot 10^{-12} t + 3,50 \cdot 10^{-10} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$$

6.3.1.3 Bromuro de pentadecilpiridinio (C15PBr)

En la figura 6.17 se muestra la gráfica para la compresibilidad adiabática para las disoluciones de esta sal a 20 °C y 35 °C

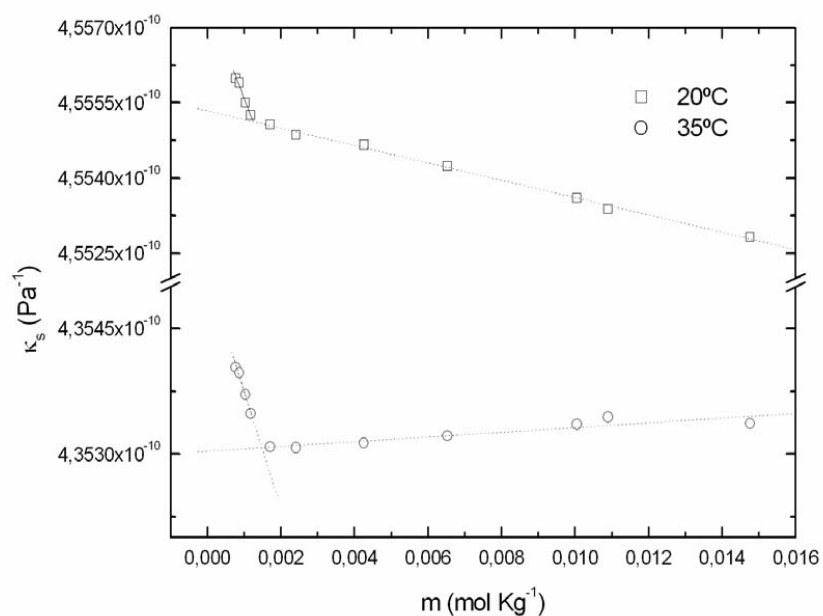


Figura 6.17 representación de las compresibilidades adiabáticas frente a la molalidad para el C15PBr para 20°C y 35°C

Los resultados para los coeficientes de compresibilidad aparente adiabática del tensioactivo en fase acuosa y su comparación con los obtenidos mediante la ecuación (A1.28) se muestran en la tabla 6.10.

T (°C)	Ecuación (A2.7d) (Pa ⁻¹)	Ecuación (A2.28) (Pa ⁻¹)	Diferencia (%)
20	-1,69.10 ⁻¹⁰	-1,77.10 ⁻¹⁰	4
25	-1,12.10 ⁻¹⁰	-1,16.10 ⁻¹⁰	3
30	-4,17.10 ⁻¹¹	-4,36.10 ⁻¹¹	5
35	2,65.10 ⁻¹¹	2,26.10 ⁻¹¹	14
40	1,43.10 ⁻¹⁰	1,40.10 ⁻¹⁰	2

Tabla 6.10.- Compresibilidades del monómero libre según ecuaciones (A2.28) y (A2.7d) para el C15PBr

La representación de los datos obtenidos para el coeficiente de compresibilidad adiabática molar tanto para la fase acuosa como micelarse se muestran en la gráfica siguiente y las ecuaciones correspondiente son:

$$\kappa_S = 1,52 \cdot 10^{-11} t - 4,88 \cdot 10^{-10} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$$

$$(\kappa_S)_{mic} = 2,53 \cdot 10^{-12} t + 3,54 \cdot 10^{-10} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$$

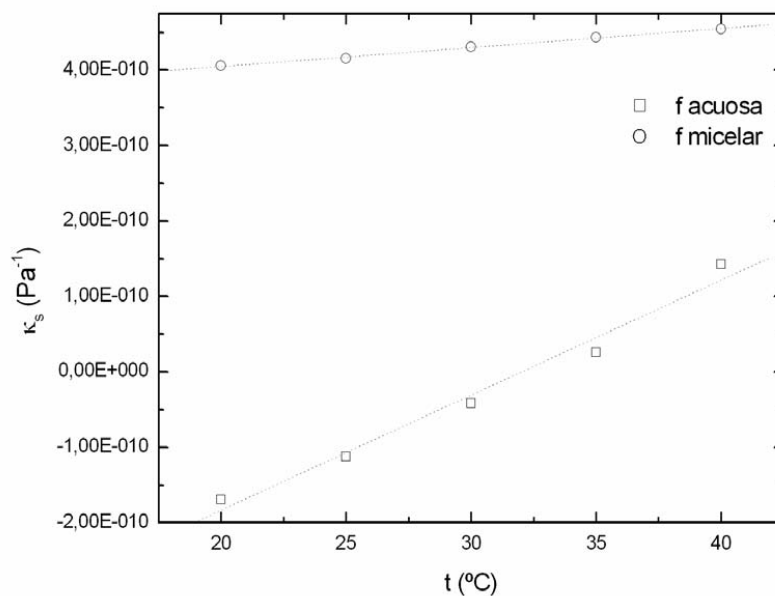


Figura 6.18 Coeficiente de Compresibilidad adiabática molar del C15PBr en fases acuosa y micelar frente a la temperatura

Desgraciadamente los datos obtenidos para el C16PBr, que vienen arrastrando un déficit de la densidad, presentan una dispersión muy elevada por lo que no es posible obtener resultados fiables para la compresibilidad adiabática.

6.3.2 Cloruros de alquilpiridinio

6.3.2.1 Cloruro de dodecilpiridinio (C12PCl)

En la gráfica 6.19 se muestran los coeficientes de compresibilidad molar adiabática aparente normalizados frente a la concentración molar del C12PBr.

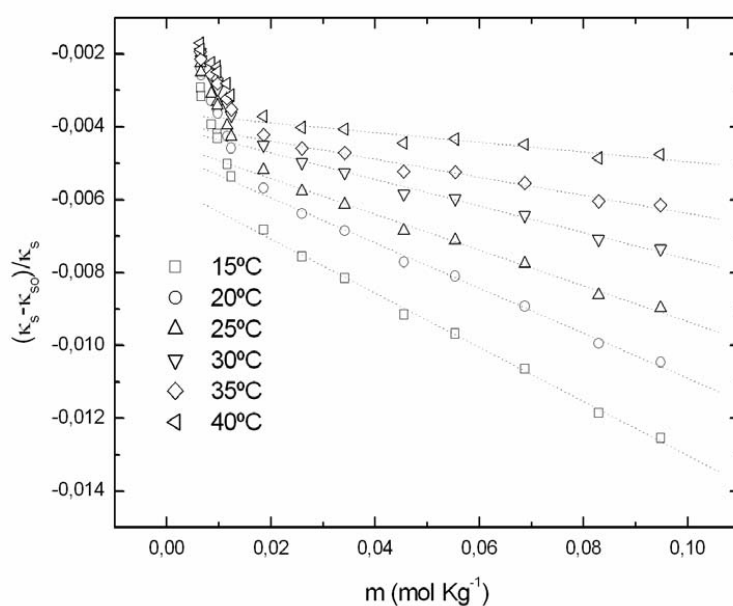


Figura 6.19 representación de los valores de los coeficientes de compresibilidades adiabáticas normalizadas frente a la molalidad para el C12PCl a las temperaturas indicadas

En la figura 6.20 se representan los coeficientes de compresibilidad adiabática molar tanto para el tensioactivo en fase acuosa como micelar; así como las ecuaciones de las rectas de ajuste que nos permitirán conocer esta magnitud a otras temperaturas:

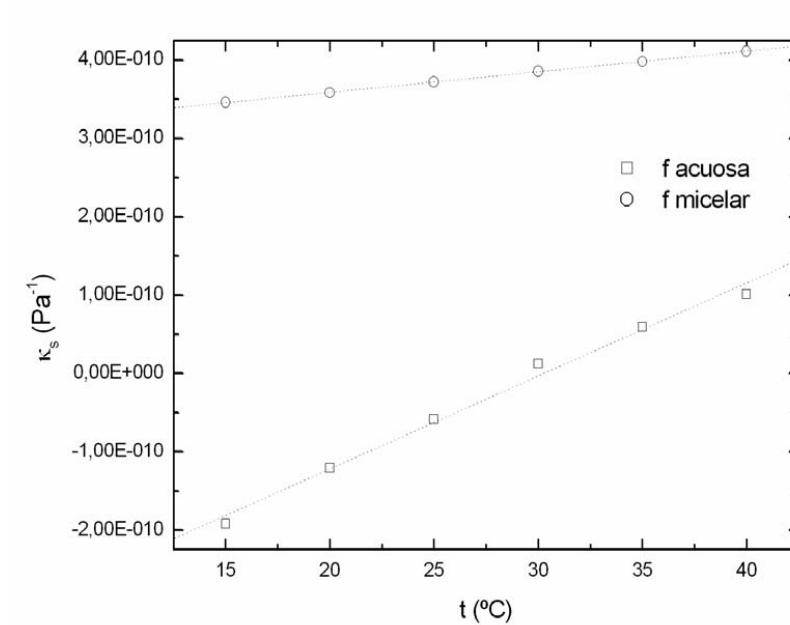


Figura 6.20.- Coeficientes de compresibilidades del C12PCI frente a la temperatura en fase acuosa y micelar

$$\kappa_S = 1,16^{-11} t - 3,57 \cdot 10^{-10} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$$

$$(\kappa_S)_{mic} = 2,63 \cdot 10^{-12} t + 3,06 \cdot 10^{-10} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}.$$

6.3.2.2 Cloruro de tetradecilpiridinio (C14PBr)

En la gráfica 6.21 se muestran la representación de $\frac{\kappa_S - \kappa_{S0}}{\kappa_{S0}}$ frente a la molalidad de la disolución acuosa del tensioactivo y en la 6.22 el coeficiente de compresibilidad adiabático del tensioactivo en la fase acuosa como micelar.

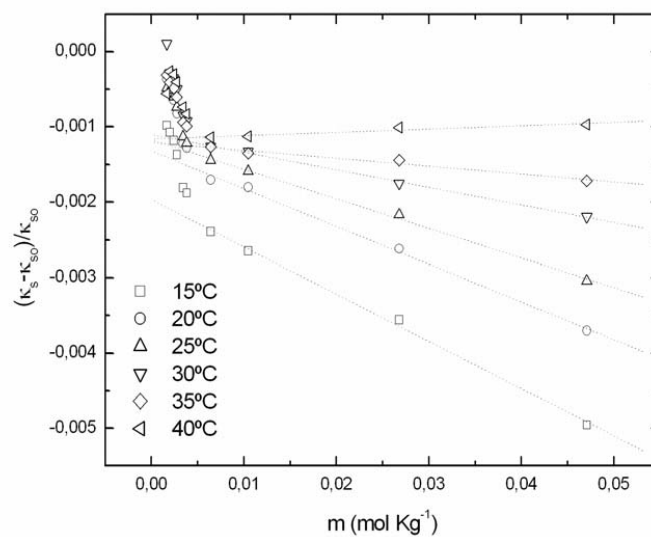


Figura 6.21 representación de las compresibilidades adiabáticas normalizadas frente a la molalidad para el C14PCI a las temperaturas indicadas

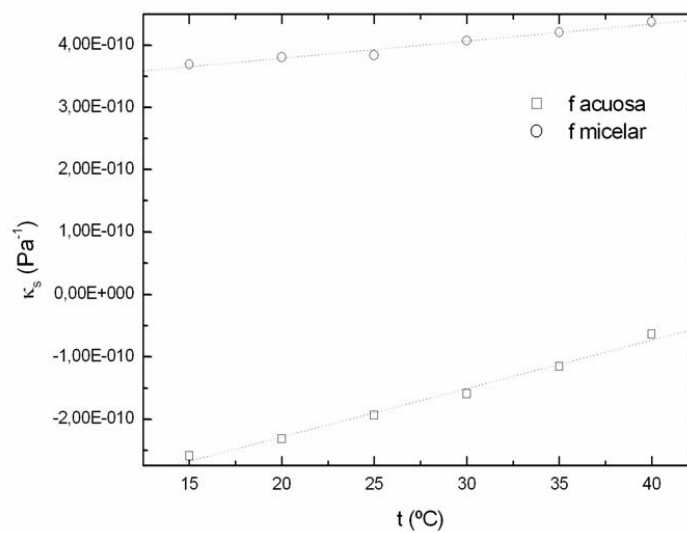


Figura 6.22.- Compresibilidad adiabática del monómero libre del C14PCI frente a la temperatura

Las expresiones algebraicas que dan cuenta de la linealidad de las representaciones de la figura 6.22 son las siguientes

$$\kappa_S = 7,48 \cdot 10^{-12} t - 3,48 \cdot 10^{-10} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$$

$$(\kappa_S)_{\text{mic}} = 2,74 \cdot 10^{-12} t + 3,24 \cdot 10^{-10} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}.$$

6.3.2.3 Cloruro de hexadecilpiridinio (C16PCI)

Debido a que no poseemos datos de la densidad por debajo de la cmc, los resultados no son demasiado óptimos, de todas formas puede advertirse para el caso del coeficiente de compresibilidad adiabática para el tensioactivo en fase acuosa una tendencia lineal a pesar de la carencia mencionada.

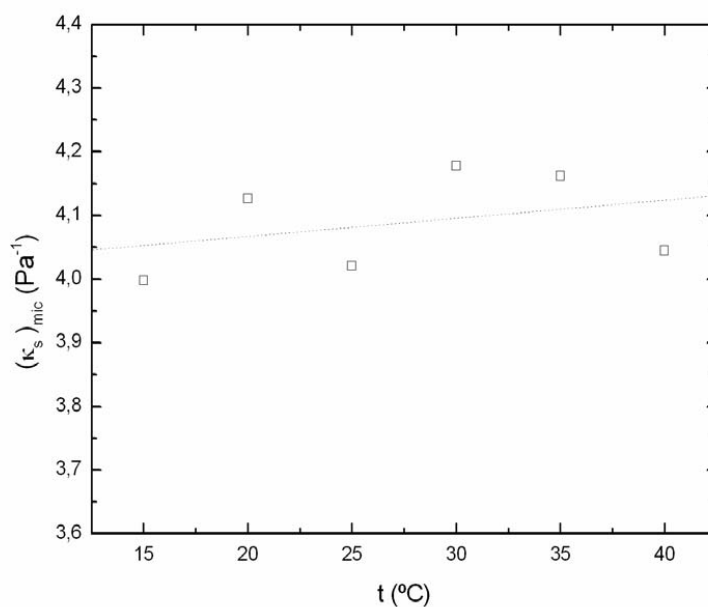


Figura 6.23 coeficiente de compresibilidad adiabática del tensioactivo en fase micelizar en función de la temperatura para el C16PCI

6.4 Conclusión

En los epígrafes anteriores se han analizado los coeficientes de compresibilidad molares aparentes para el tensioactivo, tanto en su fase acuosa como micelar.

En el caso del tensioactivo en fase acuosa se ha apreciado un crecimiento lineal con la temperatura, y un cambio de signo en su valor, algo que es concorde con la literatura [19-20]. Los valores negativos indican en general la predominancia de la interacción iónica. Al pasar a valores positivos y crecientes expresan la preponderancia de la interacción hidrófoba. La temperatura de cambio es donde no hay interacción entre soluto y disolvente, por tanto desde el punto de vista de la compresibilidad la disolución se comporta como un disolvente puro [19].

Un caso similar se observó para los homólogos de los bromuros de alquiltrimetilamonio, donde la temperatura a la cual la compresibilidad mudaba de signo se incrementa con la longitud de la cadena alquil, encontrándose sobre 42°C para el bromuro de tetradeciltrimetilo. [19].

En nuestro caso también se halla que la temperatura de cambio se incrementa con la cadena hidrocarbonada. En la tabla 6.11 se muestran estas temperaturas para cada tensioactivo estudiado.

TENSIOACTIVO	T (°C)
C12PBr	28,5
C14PBr	30,6
C15PBr	31,9
C12PCl	30,74
C14PCl	47,5

Tabla 6.11 Temperatura de cambio para los tensioactivos estudiados

De la tabla anterior puede extraerse que la temperatura de cambio parece seguir una pauta lineal con el número de carbonos tal y como se muestra en la figura 7.28. Además, para igual cadena es mayor en el caso del ion cloro.

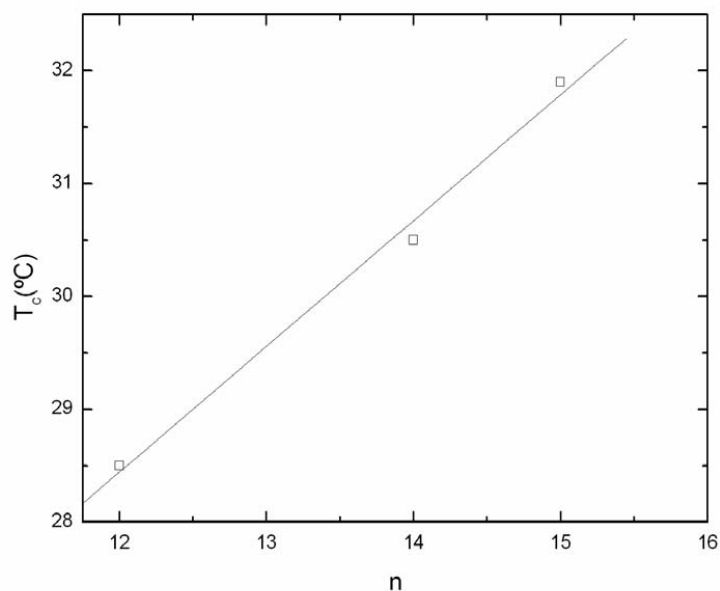


Figura 6.24 Temperatura de cambio para los C_nPBr en función de los átomos de Carbono.

Para el coeficiente de compresibilidad adiabática molar aparente del tensioactivo en fase micelar los valores son siempre positivos, como se ve en la figura 6.25 en la que se representa la cadena dodecil y en la figura 6.26 el tetradecil. Tanto en el caso como en el caso de los bromuros como en el de los cloruros se observa un comportamiento lineal y creciente. Además a todas las temperaturas estudiadas el coeficiente de compresibilidad adiabática de las sales de bromo es mayor que para las del cloro.

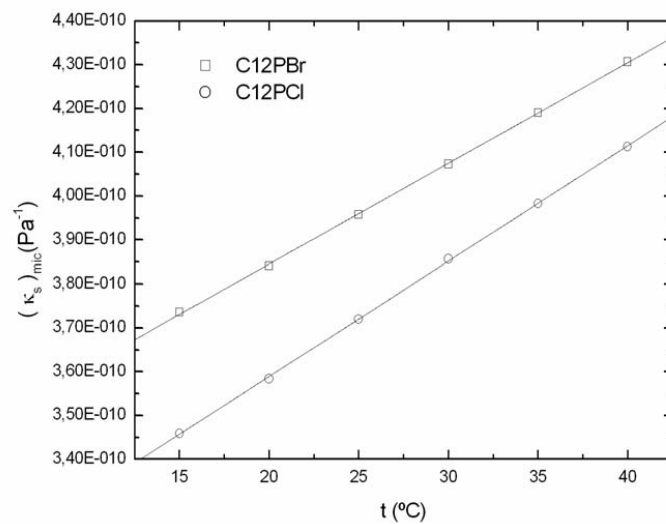


Figura 6.25 coeficiente de compresibilidad aparente para el tensioactivo en fase micelar del C12PBr y del C12PCl frente a la temperatura

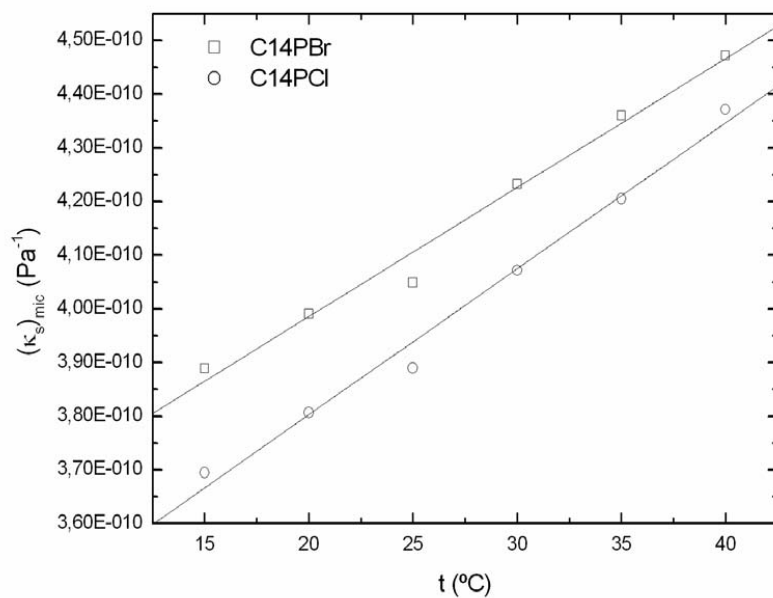


Figura 6.26 coeficiente de compresibilidad molar aparente para el tensioactivo en fase micelar del C14PBr y del C14PCl frente a la temperatura

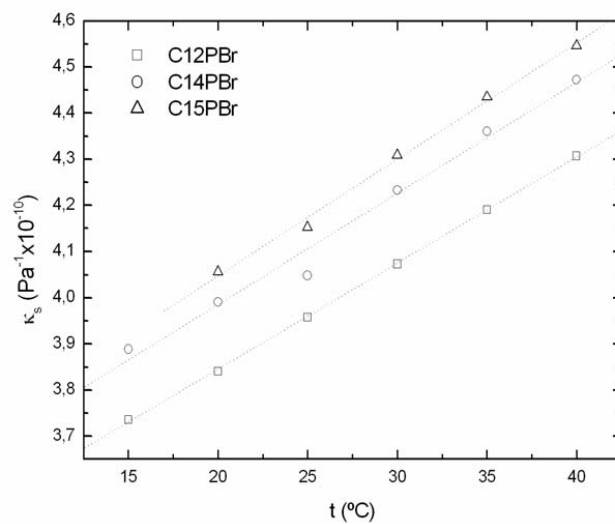


Figura 6.27 coeficiente de compresibilidad molar aparente para el tensioactivo en fase micelar los CnPBr frente a la temperatura

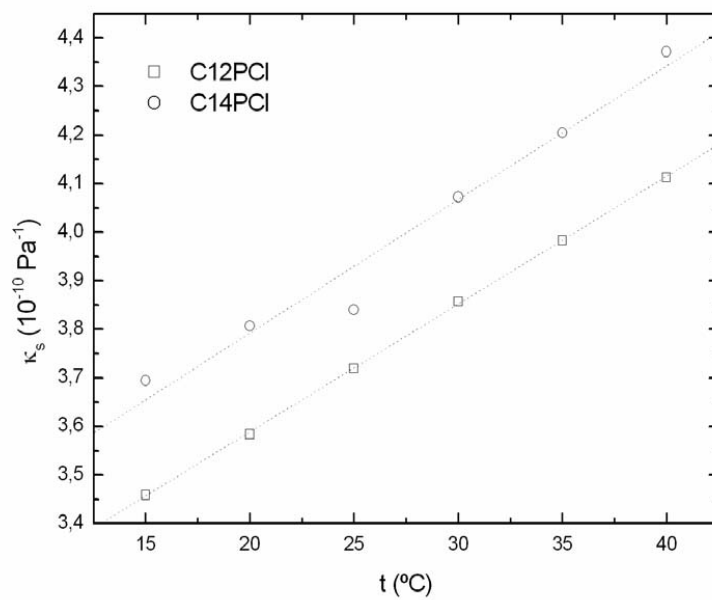


Figura 6.28 coeficiente de compresibilidad molar aparente para el tensioactivo en fase micelar del C12PCl y del C14PCl frente a la temperatura

Definiendo la compresibilidad, K como $K = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$, y la compresibilidad molar aparente como $K_\phi = -\left(\frac{\partial V_\phi}{\partial p}\right)_S$. Esta puede obtenerse como el producto del volumen molar aparente del tensioactivo V_ϕ y el coeficiente de compresibilidad adiabático aparente κ_S y considerando que K sigue una regla de aditividad [19], entonces la compresibilidad de la micela, K_m puede expresarse como la suma de las compresibilidades de los iones de la cabeza del tensioactivo en la micela y los contraiones bromo en la misma, es decir, $K_m = K(C12P^+)_m + K(Br^-)_m$.

Si llamamos β al grado de ionización de la micela, esto es, que por cada molécula de tensioactivo micelizado existirán n iones bromo libres en disolución y $(1-n)$ unidas a la micela, entonces podemos escribir $K_m = K(C12P^+)_m + (1-\beta)K(Br^-)$, siendo $K(Br^-)$ la compresibilidad del ion bromuro libre.

Tomando los volúmenes molares aparentes de la tabla del capítulo correspondiente a densidades, el valor de la compresibilidad molar aparente del tensioactivo C12PBr micelizado, es de $1,186 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ a 25°C . Teniendo en cuenta que la compresibilidad molar adiabática aparente del ion Br^- en disolución es $-9,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ [19] y considerando el grado de ionización para este sistema a 25°C que es de 0,218 podemos calcular la compresibilidad molar aparente para el monómero ionizado en la micela, que alcanza un valor de $1,26 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

Repitiendo los mismos cálculos para el cloruro de dodecilpiridinio con los volúmenes y grado de ionización obtenidos y referenciados en la presente memoria para el citado tensioactivo a 25°C y el valor de la compresibilidad molar aparente del cloro que es de $-1,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, obtenemos un valor para el monómero ionizado en la micela de $1,20 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

Capítulo 6: Velocidad del sonido y compresibilidad adiabática en los compuestos de alquilpiridinio

Los valores así obtenidos presentan una desviación del 5%, por lo cual un valor promedio entre ambos de $1,23 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, puede ser tomado como una aproximación razonable del valor real.

Por otra parte el valor obtenido es muy parecido al de Zielinsky et al [19] para el cloruro de dodecilo de trimetilamonio que es de $1,29 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, lo que indica que la contribución primordial al valor de la compresibilidad iónica viene dada por la cola del tensioactivo, siendo la aportación de la cabeza de carácter secundario.

Repitiendo los mismos cálculos para los tetradecilos los valores obtenidos son $1,40 \cdot 10^{-7}$ y $1,27 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para el bromuro y cloruro respectivamente y para el bromuro de pentadecilo, $1,51 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

La dispersión obtenida para los tetradecilos es del 10% y el valor medio de $1,34 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. El mayor valor para la dispersión obtenido puede justificarse debido a las menores concentraciones utilizadas en los homólogos de cadena más larga. Para el tetradeciltrimetilamonio el valor dado por Zielinsky es de $1,47 \cdot 10^{-7}$ [19], siendo, al igual que en el caso de los dodecilos, ligeramente superior al de nuestro compuesto.

Si bien el número de experimentos es claramente insuficiente para una conclusión definitiva, los resultados anteriores muestran que los valores obtenidos para la compresibilidad molar aparente del monómero micelizado son mayores en el caso del bromo que en el del cloro.

Este hecho entra en contradicción con las hipótesis de aditividad de las compresibilidades iónicas por lo que los valores obtenidos deben ser tomados como meras estimaciones del valor real.

La confirmación del grado de validez de la hipótesis pasa por la realización de experimentos sistemáticos con diferentes contraiones y esto no ha sido objeto de estudio en el presente trabajo.

6.5 Bibliografía

- [1] B.E. Conway “Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics”, (1985) Elsevier, Amsterdam
- [2] C. Tanford “The hydrophobic Effect”, (1980) 2ª Ed Wiley, New York
- [3] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, J. K. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 3915
- [4] A. Malliaris, J. Le Moigne, J. Sturm, R. Zana, J. Phys. Chem. 89 (1985) 3915
- [5] K. Shigehara, Bull. Chem. Soc. Japan 38, (1965) 1700
- [6] K. Shigehara, Bull. Chem. Soc. Japan 39, (1966) 2332
- [7] K. Shigehara, Bull. Chem. Soc. Japan 39, (1966) 2643
- [8] T. S. Brun, H. Hoiland, E. Vikingstad, J. Colloid Int. Sci., 63 (1978), 89
- [9] E. Vikingstad, A. Skauge, H. Hoiland, J. Colloid Int. Sci., 66 (1978), 240
- [10] E. Vikingstad, J. Colloid Int. Sci., 68 (1979), 287
- [11] E. Vikingstad, O. Kvammen, J. Colloid Int. Sci., 74 (1980), 16
- [12] E. Vikingstad, H. Saetersdal, J. Colloid Int. Sci., 77 (1980), 407
- [13] S. Harada, T. Nakagawa, J. Sol. Chem. 8 (1979) 267
- [14] R. De Lisi, C. Ostiguy, G. Perron, J. E. Desnoyers, J. Colloid Int. Sci., 71 (1979), 267
- [15] D. Bloor, J. Gromally, E. Wyn-Jones, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 80, (1984) 1915
- [16] Pablo Taboada, David Attwood, Juan M. Ruso, Manuel García, Victor Mosquera, Langmuir 17 (2001) 173
- [17] Manuel Gutiérrez-Pichel, Pablo Taboada, L. M. Varela, David Attwood, Victor Mosquera, Langmuir, 18 (2002) 3650
- [18] Pablo Taboada, Manuel Gutiérrez-Pichel, Silvia Barbosa, David Attwood, Victor Mosquera, Phys. Chem. Phys., 5 (2003) 703
- [19] R. Zielinski, S. Ikeda, H. Nomura, S. Kato, J. Colloid Int. Sci., 119 (1987), 398
- [20] E. Kudryashov, T. Kapustina, S. Morrissey, V. Buckin, K. Dawson, J. Colloid Int. Sci., 203 (1998), 59

CAPITULO 7

TERMODINÁMICA DE LOS COMPUESTOS DE ALQUILPIRIDINIO

7.1 Bromuros de alquilpiridinio

A partir de la dependencia de los valores de la cmc y el grado de ionización, β , con la temperatura, se puede obtener información de algunas magnitudes termodinámicas asociadas al proceso de la micelización. De acuerdo con los modelos de acción de masas y de separación de fases, ya vistos en el capítulo 2, sección 2.3.1; la variación de la energía libre de Gibbs asociada a la micelización, ΔG_m^0 , se puede calcular por medio de la expresión;

$$\Delta G_m^0 = (2 - \beta(T))RT \ln x_{cmc}(T) \quad (7.1)$$

En la ecuación (7.1) queda explícitamente indicada la dependencia tanto del grado de ionización como de la fracción molar en la cmc, x_{cmc} , con la temperatura.

La dependencia de β con la temperatura suele ser de naturaleza lineal y creciente, como quedó significado en el capítulo 4 de la presente memoria; de modo que el grado de ionización puede ser ajustado a una recta de pendiente positiva sin pérdida significativa de rigor [1].

Capítulo 7: Termodinámica de los compuestos de alquilpiridinio

Por lo que respecta a la fracción molar en la cmc, su dependencia suele ajustarse mejor a un polinomio de segundo grado o incluso a uno de tercero [2], ya que la forma de la concentración de la cmc con la temperatura tiene una forma de U, como también quedó expresado en el mismo capítulo.

Teniendo en consideración lo antedicho, tanto el grado de ionización, β , como el x_{cmc} , pueden expresarse en forma de ecuación tal y como a continuación se indica;

$$\beta = A + BT \quad (7.2)$$

$$\ln x_{cmc} = C + DT + ET^2 \quad (7.3)$$

Los parámetros del ajuste derivados de la utilización de las ecuaciones (7.2) y (7.3) se reflejan en las tablas (7.1) y (7.2) respectivamente.

TENSIOACTIVO	A	B	r
C12PBr	-1,117	0,0045	0,999
C14PBr	-0,381	0,0022	0,998
C15PBr	-0,742	0,0034	0,996
C16PBr	-1,279	0,0052	0,995

Tabla 7.1: Parámetros del ajuste del grado de ionización frente a la temperatura para los CnPBr

TENSIOACTIVO	C	D	E
C12PBr	31,94	-0,27	4,54 10^{-4}
C14PBr	11,27	-0,15	2,55 10^{-4}
C15PBr	25,92	-0,25	4,35 10^{-4}
C16PBr	33,61	0,29	4,99 10^{-4}

Tabla 7.2: Parámetros del ajuste del logaritmo neperiano de la fracción molar en la cmc frente a la temperatura para los CnPBr

Estos parámetros ajustados pueden ser introducidos en la ecuación (7.1), quedando de la forma;

$$\Delta G_m^0 = (2 - (A + BT))RT \ln(C + DT + ET^2) \quad (7.4)$$

La aplicación de la ecuación (7.4) a los tensioactivos estudiados permite obtener ΔG_m^0 en función de la temperatura, lo que se representa en las figuras 7.1 y 7.2 para los tensioactivos C12PBr, C14PBr y C15PBr, C16PBr, respectivamente.

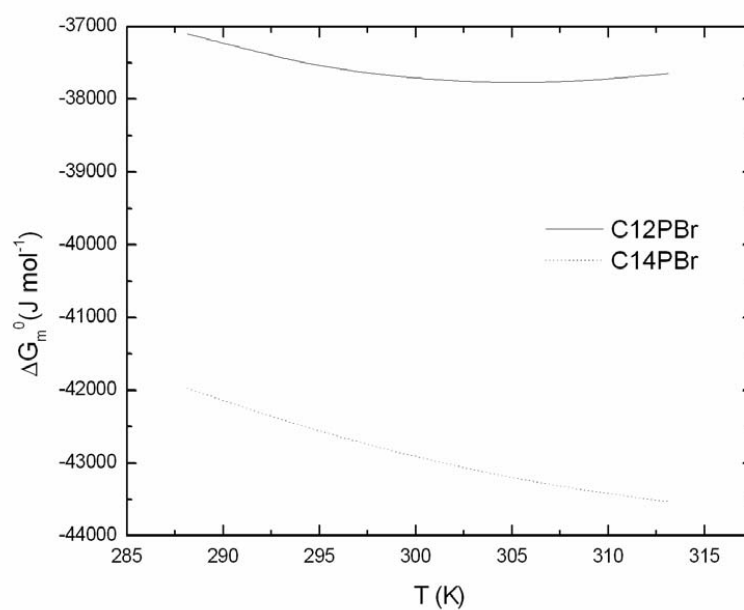


Figura 7.1 ΔG_m^0 en función de la temperatura para los tensioactivos C12PBr y C14PBr

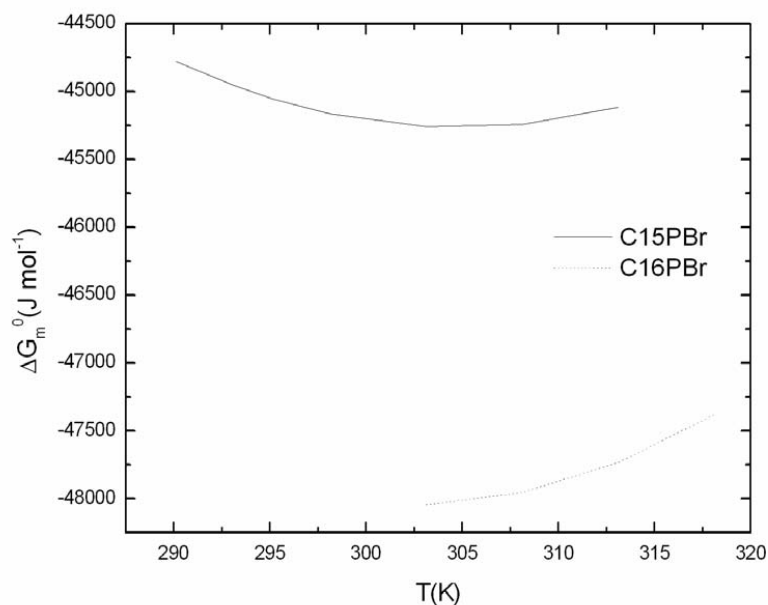


Figura 7.2 ΔG_m^0 en función de la temperatura para los tensioactivos C15PBr y C16PBr

Calculada la variación de la energía libre de Gibbs, otras funciones termodinámicas pueden calcularse a partir de la conocida relación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta H_m^0 = \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_m^0}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \quad (7.5)$$

y de la relación entre potenciales termodinámicos:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (7.6)$$

La ecuación (7.5) combinada con la (7.1) nos arroja una expresión para la variación de la entalpía de la forma;

$$\Delta H_M^0 = -RT \left\{ \left(2 - \beta \left(\frac{\partial \ln X_{cmc}}{\partial T} \right)_p - \ln \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_p \right) \right\} \quad (7.7)$$

Teniendo en cuenta los ajustes del grado de ionización y el logaritmo neperiano de la fracción molar en la cmc, indicados en (7.2) y (7.3), la expresión para la variación de la entalpía de micelización resulta;

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \left\{ \left(2 - \langle A + BT \rangle \right) (D + 2ET) - (C + DT + ET^2) B \right\} \quad (7.8)$$

y que aplicada a los compuestos a los bromuros de los piridinio nos arroja los resultados indicados en la figura 7.3

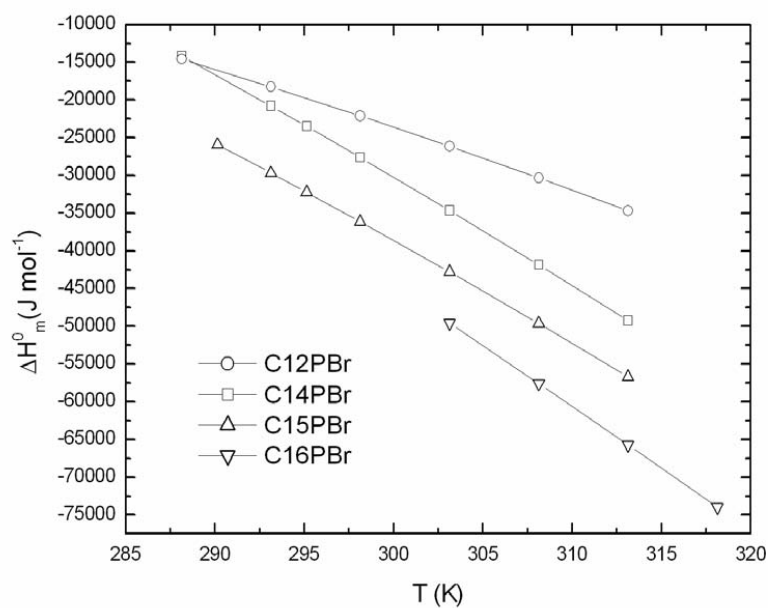


Figura 7.3 ΔH_m^0 en función de la temperatura para los tensioactivos C12PBr, C14PBr, C15PBr y C16PBr

En las representaciones anteriores puede observarse una tendencia al decrecimiento con la temperatura, para todas las cadenas.

Los resultados para la ΔS_m^0 en función de la temperatura, derivados de la ecuación (7.6) se muestran en la figura 7.4, para las cadenas dodecil y tetradecil y en la 7.6 para la pentadecil y hexadecil.

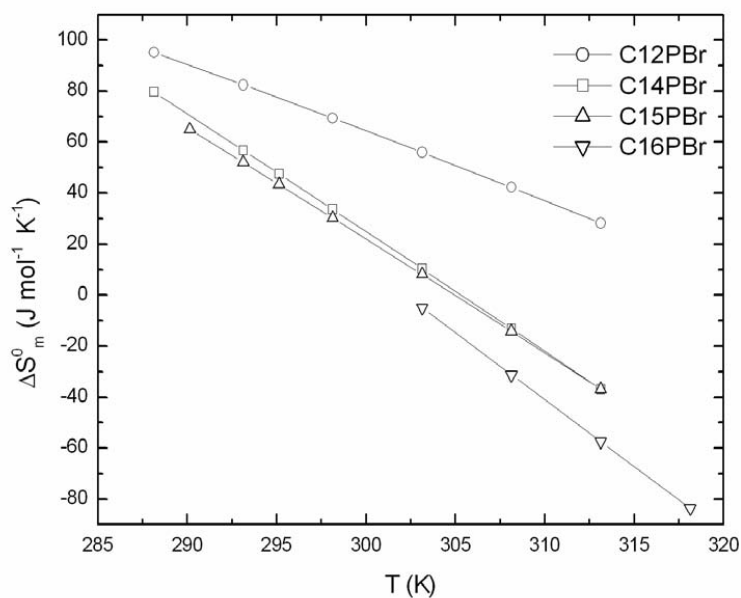


Figura 7.4 ΔS_m^0 en función de la temperatura para los tensioactivos C12PBr, C14PBr, C15PBr y C16PBr

Igualmente, también en este caso se observa un decrecimiento de la variación de la entropía con la temperatura, lo que indica un aumento del orden en el proceso de micelización con la temperatura. En general, el caso es el inverso, es decir, aumento del desorden con la temperatura, por tanto, aumento de la entropía.

7.2 Cloruros de alquilpiridinio

Para el caso de las sales de los cloruros los parámetros de ajuste son los que se referencian en las tablas 7.3 y 7.4.

TENSIOACTIVO	A	B	r
C12PCl	-0,48955	0,00282	0,9996
C14PCl	-0,6009	0,00328	0,9994
C16PCl	-0,86013	0,00437	0,9995

Tabla 7.3: Parámetros del ajuste del grado de ionización frente a la temperatura para los CnPCl

TENSIOACTIVO	C	D	E
C12PCl	77,557	-0,571	$9,48 \cdot 10^{-4}$
C14PCl	30,907	-0,270	$4,52 \cdot 10^{-4}$
C16PCl	10,363	-0,145	$2,45 \cdot 10^{-4}$

Tabla 7.4: Parámetros del ajuste del logaritmo neperiano de la fracción molar en la cmc frente a la temperatura para los CnPCl

La adecuada utilización de estos parámetros en la ecuación (7.4) nos permite, al igual que en el caso de los bromuros, calcular ΔG_m^0 en función de la temperatura, lo que se representa en la figura 7.5, para los tensioactivos que acabamos de referenciar.

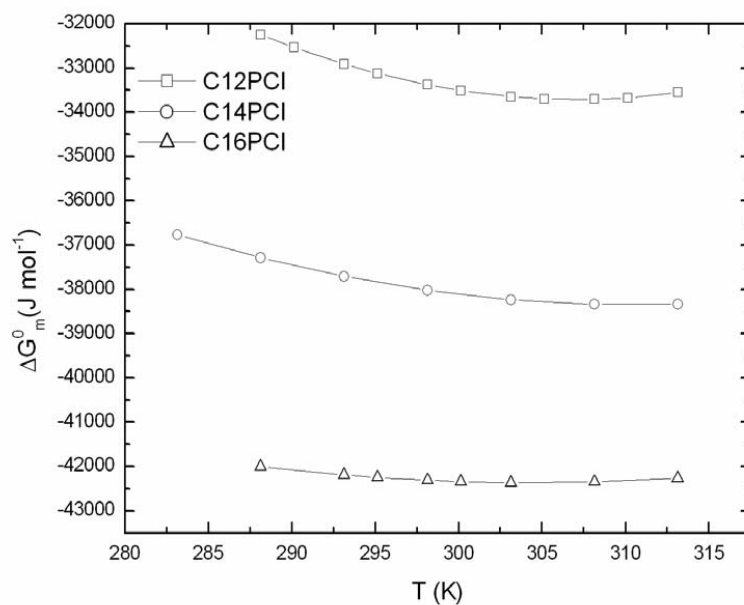


Figura 7.5 ΔG_m^0 en función de la temperatura para los tensioactivos C12PCI, C14PCI y C16PCI

Como en el caso de los bromuros, se aprecia la espontaneidad del proceso de micelización, al ser la variación de energía libre menor que cero. Y también que cuanto mayor es la cadena alquil menor es esa variación. Ello indica que la tendencia a formar micelas será más alta en los tensioactivos cuya longitud de cadena hidrofóbica es mayor, como por otra parte, era de prever.

Calcularemos la variación de la entalpía de micelización aplicando la ecuación (7.8) y la variación de la entropía de micelización la (7.6). Los resultados de estas dos magnitudes para los compuestos de cloro se muestran en las figuras 7.6 y 7.7 respectivamente.

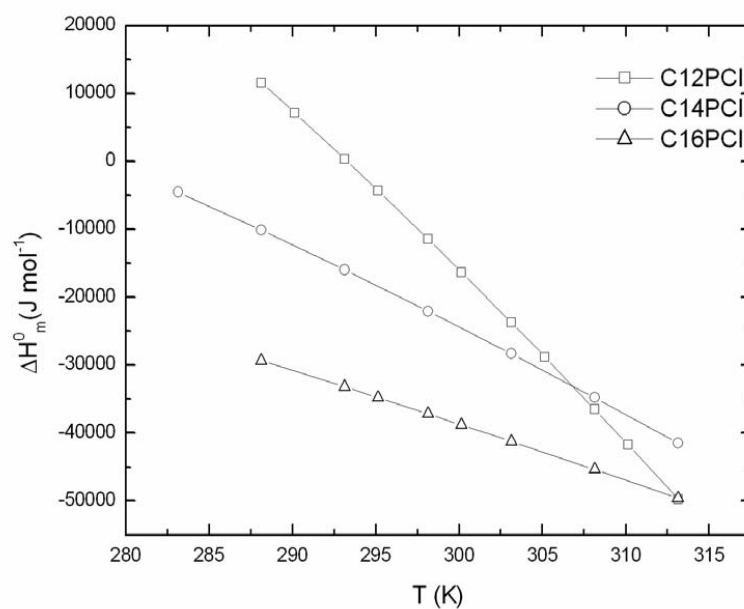


Figura 7.6 ΔH_m^0 en función de la temperatura para los tensioactivos C12PCI, C14PCI y C16PCI

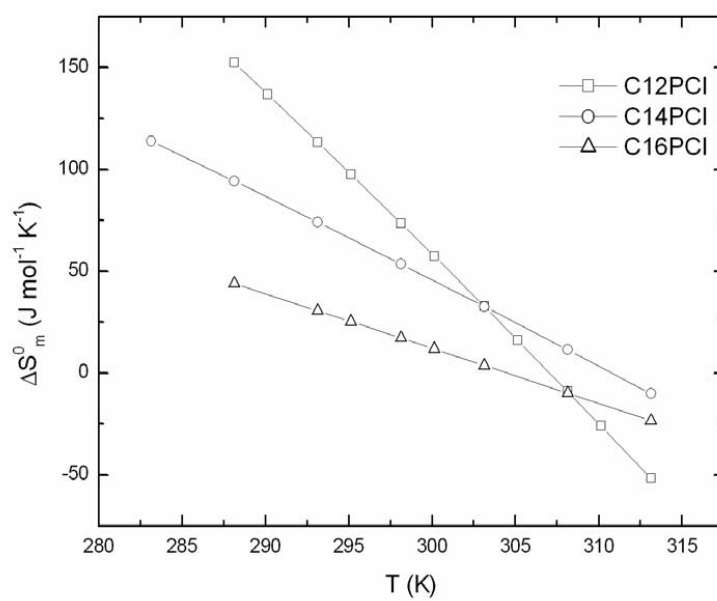


Figura 7.7 ΔS_m^0 en función de la temperatura para los tensioactivos C12PCI, C14PCI y C16PCI

7.3 Tiocianato de dodecilpiridinio

Siguiendo el mismo procedimiento que en los casos anteriores, las magnitudes termodinámicas para el tiocianato de dodecilpiridinio; C12PCNS, se representan en la figura 7.8, donde se ha multiplicado la variación de entropía por la temperatura con el fin de obtener unidades coherentes.

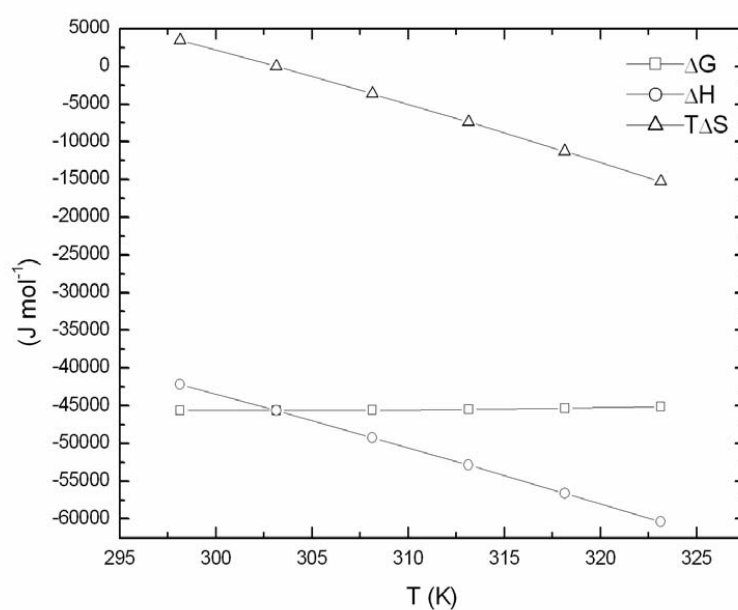


Figura 7.8 ΔG_m^0 , ΔH_m^0 , $T\Delta S_m^0$ frente a la temperatura del C12PCNS

TENSIOACTIVO	A	B	r
C12PCnSr	-1,09	0,0041	0,999

TENSIOACTIVO	C	D	E
C12PCNS	2,16	-0,089	$1,66 \cdot 10^{-4}$

Tabla 7.5 y 7.6 parámetros de ajuste para el grado de ionización y $\ln x_{cmc}$

7.4 Epílogo

En el presente capítulo se han calculado los valores de las diferentes funciones termodinámicas asociadas al proceso de micelización para diversos tensioactivos de cloro, bromo y tiocianato de alquilpiridinio. El conocimiento de estas funciones es importante para dilucidar las fuerzas que entran en juego en la formación de la micela. Conocida la dependencia de la cmc con la temperatura, aspecto ya tratado en el capítulo 4 de la presente memoria, se puede acceder al conocimiento de la variación de la energía libre de Gibbs standard de micelización, ΔG_m^0 , que representa la energía necesaria para transferir una molécula de tensioactivo monómero a la micela. El comportamiento de ΔG_m^0 en los cloruros y bromuros de alquilpiridinio es similar al de los cloruros y bromuros de alquildimetilbencilamonio [3-4].

Para los compuestos de bromo estudiados, en el rango de temperaturas elegidas, la variación de entalpía de micelización ΔH_m^0 es negativa; esto mismo ocurre con los bromuros de alquildimetilbencilamonio, ya citados, y con los bromuros de alquildimetilfenilamonio [5]. Sin embargo, para los compuestos clorados, a bajas temperaturas se presentan valores de ΔH_m^0 por encima del cero, disminuyendo a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento decreciente también se manifiesta en la variación de entropía como ya quedó descrito en los apartados correspondientes.

En la figura 7.9 se muestra ΔG_m^0 frente al número de átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada para los cloruros y bromuros de alquilpiridinio; asimismo se representa a modo de ejemplo el único dato de que se dispone para el contraion CNS⁻.

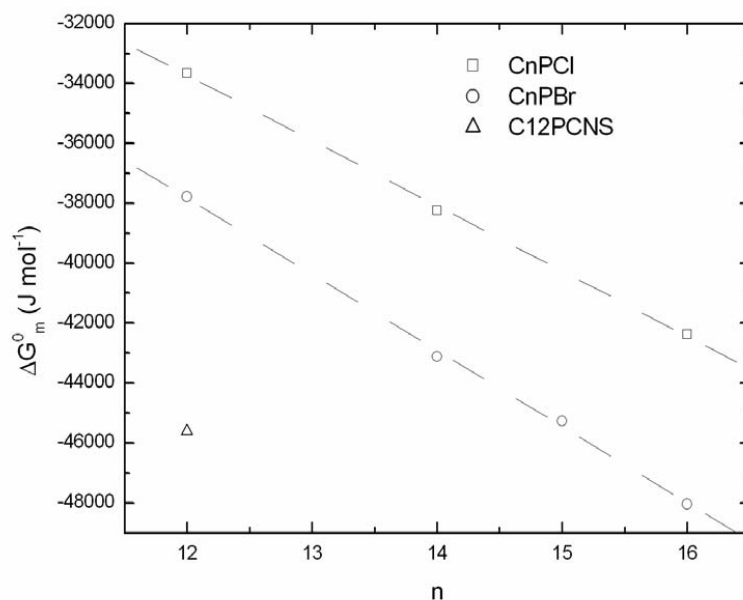


Figura 7.9 ΔG_m^0 en función del número de átomos de carbono, n, en la cadena

Ajustando los puntos experimentales representados en la figura anterior a una recta de la forma $\Delta G_m^0 = A + Bn$, en el caso de los cloruros A toma un valor aproximado de -7575 y B de -2179 J mol^{-1} ; para el caso de los bromuros A vale -7325 y B de -2542 J mol^{-1} . Obviamente no se puede obtener valores para el tiocianato de dodecilpiridinio al carecer de más cadenas. La similitud de las pendientes nos hace ver la escasa importancia del contraion en el incremento de ΔG_m^0 por grupo CH_2 . Además, decrece con el número liotrópico del contraión según la secuencia establecida por Hoffmeister.

De acuerdo con Lumry y Rajeander[6] ciertos procesos en disolución acuosa, tales como oxidación-reducción, hidrólisis, etc. pueden dividirse en dos subprocesos distintos; uno propiamente químico y otro de solvatación. Este último es el responsable de un comportamiento lineal entre la variación de la entropía y variación entalpía,

conocido bajo el nombre de compensación entalpía-entropía y que viene expresado por la ecuación siguiente.

$$\Delta H_m^0 = \Delta H_m^* + T_c \Delta S_m^0 \quad (7.9)$$

Por ejemplo cuando un ácido (HA) que se disocia en medio acuoso, formándose el catión H^+ y el anión A^- , hablamos del proceso químico; y cuando los iones son solvatados $(H^+)_{aq}$ y $(A^-)_{aq}$ hablamos de compensación.[7]

Lumry y Rajeander demuestran que la pendiente de la ecuación (7.9), T_c , caracteriza la parte de compensación (solvatación), mientras que la ordenada en el origen, ΔH_m^* , da cuenta de la parte química

Considerando esta interpretación podemos decir que el proceso de formación de micela lleva asociado un proceso de solvatación (compensación), o mejor expresado, de desolvatación de monomero a micela y de solvatación de micela a monomero. En el fondo esto viene a significar que en la micelización son las moléculas de agua que rodean al tensioactivo y no las moléculas de tensioactivo mismo las que juegan un papel fundamental [7].

Resumiendo lo precedente, el proceso de agregación micelar puede ser descrito por la contribución de dos subprocesos:

- a) desolvatación; es decir, la deshidratación de la cola del tensioactivo
- b) agregación de esas colas para formar la micela. A este paso suele denominarse proceso químico.

La temperatura de compensación es una medida del proceso de desolvatación y su valor es independiente de la longitud de la cadena para una misma serie de homólogos. En definitiva T_c da cuenta de la influencia del primer subproceso, mientras que la ordenada en el origen, ΔH_m^* , da cuenta de las interacciones soluto-soluto, siendo por tanto, una caracterización del subproceso químico.

En las subsiguientes figuras, 7.10, 7.11 y 7.12, se representa este fenómeno para los cloruros y bromuros de alquilpiridinio y para el tiocianato de dodecilpiridinio. En ellas se puede apreciar que la pendiente, T_c , es prácticamente la misma ya que las rectas son casi paralelas.

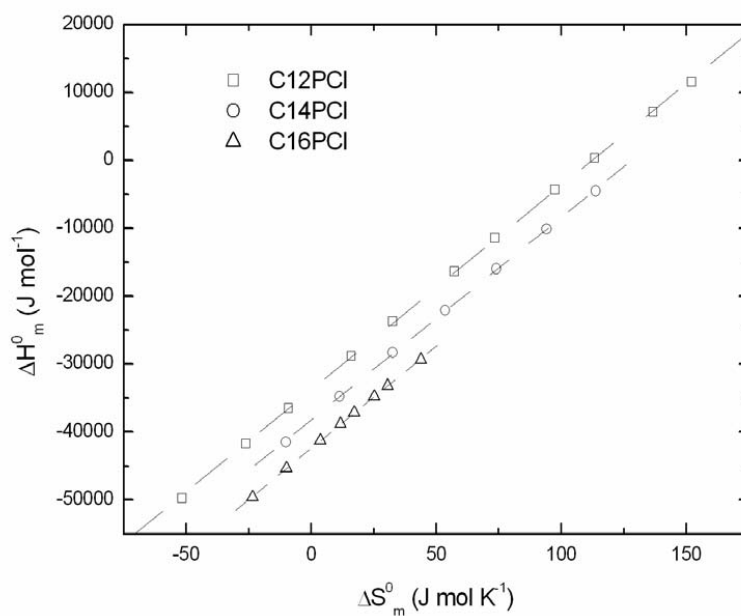


Figura 7.10 fenómeno de compensación para los cloruros de alquilpiridinio

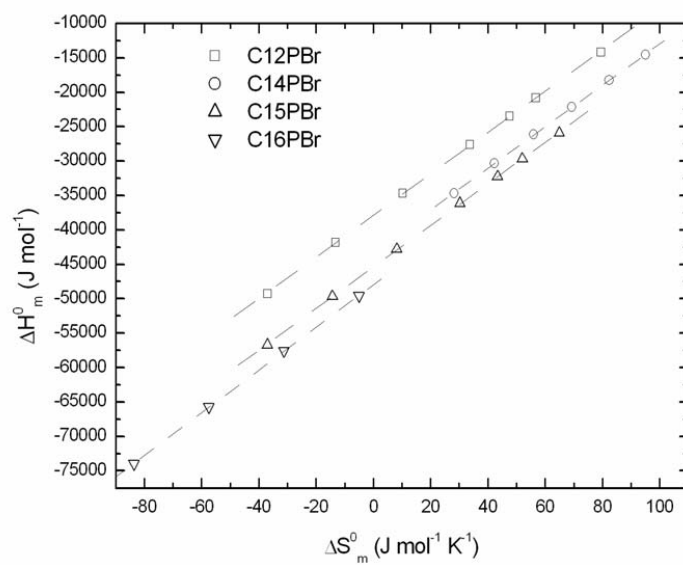


Figura 7.11 fenómeno de compensación para los bromuros de alquilpiridinio

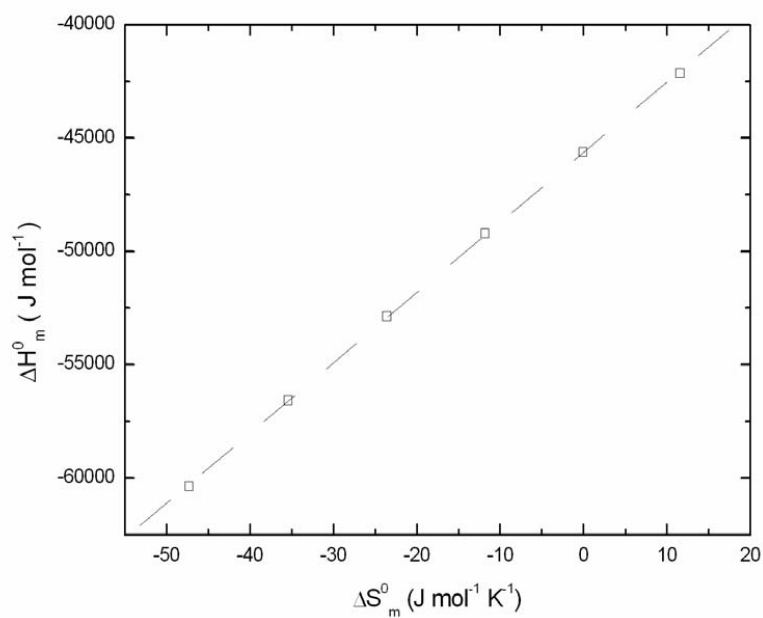


Figura 7.12 fenómeno de compensación para el tiocianato de dodecilpiridinio

Los valores de los dos parámetros se reflejan en la tabla 7.7

TENSIOACTIVO	ΔH_m^* (J mol ⁻¹)	T _c (K)
C12PCl	-33800 ± 98	300 ± 2
C14PCl	-38231 ± 130	298 ± 2
C16PCl	-42429 ± 38	300 ± 2
C12PBr	-37901 ± 74	301 ± 2
C14PBr	-43076 ± 121	301 ± 2
C15PBr	-45383 ± 57	302 ± 1
C16PBr	-47940 ± 84	310 ± 2
C12PCNS	-45626 ± 49	310 ± 2

Tabla 7.7 Valores de ΔH_m^* y T_c para todos los tensioactivos estudiados en esta sección

Como puede observarse de la tabla 7.6 las temperaturas de compensación son prácticamente iguales para la misma familia, salvo para el caso del bromuro de hexadecilpiridinio que se aleja un poco de sus homólogos, teniendo un valor coincidente con el tiocianato de dodecilpiridinio, 310 K. De todas formas parece no haber demasiada influencia del contraion en este parámetro, ya que todos los tensioactivos estudiados en esta sección arrojan un valor con poca dispersión. El hecho de que T_c sea independiente de la longitud de la cadena para sistemas de tensioactivos homólogos, aparece referenciado en la literatura tanto para los sistemas iónicos como los bromuros de alquiltrimetilamonio, como para los sistemas no iónicos como los octilfenoxietoxietanoles [9].

Por lo que a la ordenada en el origen respecta, se debe tener en cuenta que en ΔH_m^* la variación de entropía ha de ser necesariamente cero. Por tanto este valor en la ordenada es una medida de la estabilidad de micela, de tal manera que el incremento de ΔH_m^* causa una disminución en su estabilidad [8]. Esto es fácil de entender si se tiene en cuenta la ecuación (7.6), ya que una variación entrópica nula implica que ΔH_m^* ha de

ser igual a la variación de la energía de Gibbs de micelización. Por tal motivo, un aumento de ΔH_m^* causa, asimismo, un aumento de ΔG_m^0 .

Lo que queda expresado en el párrafo anterior puede ser representado mediante un gráfico ΔH_m^* frente al número de carbonos de la cadena hidrofóbica. Esto es lo que se ha hecho en la figura 7.13

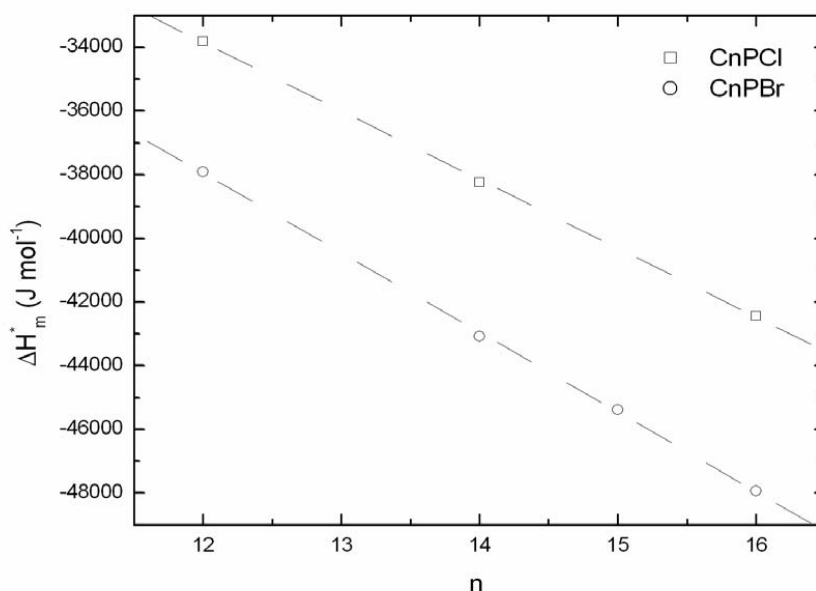


Figura 7.13 ΔH_m^* frente al número de carbonos n para las cadenas CnPCI y CnPBr

Un ajuste lineal del tipo $A+Bn$ arroja un valor para A de -7952 ± 470 y -7932 ± 518 para los compuestos de cloro y bromo respectivamente. Las pendientes alcanzan un valor de -2157 ± 34 y -2501 ± 36 , para las mismas sales. El valor de A es similar al obtenido por gonzález-Pérez de 7 kJ.mol^{-1} para los bromuros de alquildimetilbencilamonio [3-4], lo cual indica la pequeña contribución del grupo hidrofílico al proceso de interacción soluto-soluto.

Capítulo 7: Termodinámica de los compuestos de alquilpiridinio

En cuanto a las pendientes, difieren notablemente del valor de $3,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$ referenciado por Chen et al [8] para los bromuros de alquiltrimetilamonio y son similares a los valores esperados para los tensioactivos de doble cola [8].

Diversos aspectos de este interesante fenómeno se encuentran referenciados en la literatura [10-15]

7.5 Bibliografía

- [1] R. Zana, J Colloid Int. Sci. 78 (1980) 330
- [2] V. Mosquera, J.M. Del Río, D. Attwood, M. García, M. N.Jones, g. Prieto, M. J. Suárez, F. Sarmiento, J. Colloid Int. Sci. 206 (1998) 66
- [3] J. R. Rodríguez A. González-Pérez, J. L. Del Castillo, J. Czapkiewicz. J. Colloid Interface Sci. 250 (2002) 438
- [4] A. González-Pérez, J. L. Del Castillo, J. Czapkiewicz, J. R. Rodríguez Colloid and Polym. Sci. 280 (2002) 503
- [5] J. L. Del Castillo, J. Czapkiewicz, J. R. Rodríguez, b. Tutaj, Colloid and Polym. Sci. 277 (1999) 422
- [6] R. Lumry, S. Rajender, Byopolimers. 9 (1970) 1125
- [7] G. Sugihara, M.Hisatomi. J. Colloid Interface Sci. 219 (1999) 31
- [8] L. J. Chen, S. Y. Lin, C.C. Huang. J. Phys. Chem. B. 102 (1998) 4350
- [9] H. V. Tartar. J. Colloid Sci. 14 (1959) 115
- [10] C. Jolicoeur P. R. Philip. Can J. Chem. 52 (1974) 1834
- [11] Z. S. Bedo, E. Berecz, I. Lakatos. Colloid Polym Sci.270 (1972) 799
- [12] H. Singh, S. M. Saleem, R. P. Singh, K. S. Birdi. J. Phys. Chem. 84, (1980) 2191
- [13] A. Goto, M. Takemoto, F. Endo, Bull Chem. Soc. Jpn. 58 (1985) 247
- [14] D. J. Lee, Colloid Polym. Sci. 273 (1995) 539
- [15] C. Tanford. "The Hydrophobic Effec" 2nd Ed, John Willey. New York (1980)



CAPÍTULO 8

SOLUBILIZACIÓN DE ALCOHOLES

8.1 Introducción

Una micela puede considerarse como una diminuta gota líquida, en cuyo seno se pueden albergar algunas sustancias orgánicas [1-2]. De esta forma, compuestos que son insolubles en agua pueden ser solubilizados utilizando tensioactivos. Este fenómeno se conoce con el nombre de solubilización. El material orgánico que se ha conseguido disolver se conoce como solubilizado (solubilizate) [3]. Desde luego la solubilización no sólo se ocupa de materiales insolubles en el medio de dispersión, sino de materiales poco solubles en ese medio y que en presencia de micelas su solubilidad aumenta de forma drástica.

En definitiva, solubilizar una sustancia mediante una disolución tensioactiva es disolver de forma espontánea esa sustancia, por una interacción reversible con las micelas, formando una disolución termodinámicamente estable. Este fenómeno se da únicamente en presencia de micelas y nunca en el estado monomérico del tensioactivo en disolución, razón por la cual se puede considerar el fenómeno de la solubilización de materiales orgánicos como un método para la determinación de la cmc: la concentración mínima de tensioactivo necesario para solubilizar materia orgánica no soluble en agua.

Un caso interesante de sistemas de solubilización son las microemulsiones, que son sistemas formados normalmente por agua, tensioactivo, cotensioactivo y aceite.

Capítulo 8: Solubilización de alcoholes

Estos componentes se manifiestan como un sistema monofásico, estable y transparente (o ligeramente translucido). Su descubrimiento se produjo cuando una emulsión ordinaria cambiaba su turbidez por transparencia por adición de un cotensioactivo, cuyo efecto es el de disminuir el tamaño de las partículas, entre 10 y 100 nm, de ahí el nombre de microemulsión, siendo esta disminución de tamaño causante de transparencia [3]. En la mayoría de los casos el cotensioactivo es un alcohol de cadena corta o media (de propanol a hexanol). De hecho durante mucho tiempo se pensó que las microemulsiones no podrían ser obtenidas en ausencia de alcohol [4-5]. El origen de su estabilidad es aun materia de discusión [6-11]; igualmente el papel del cotensioactivo es aun incierto [11].

Las microemulsiones han cobrado un denodado interés debido a sus potenciales usos, siendo el más notable el de la extracción terciaria del petróleo [12]. En este tema los alcoholes juegan un papel destacado debido a que causan una disminución de la viscosidad de los sistemas micelares [13], además de disminuir la adsorción del material tensioactivo en las porosidades de las rocas, aumentando la eficiencia del proceso y disminuyendo, por ende, el coste [13].

Estos hechos explican de forma fehaciente, las razones por las cuales la comprensión del efecto de los alcoholes en las propiedades de los sistemas micelares está presente en el elenco de muchas de las investigaciones actuales [12].

Al añadir una cantidad de alcohol a una disolución se produce una disminución de la cmc, debido a dos factores. El primero, la inclusión de alcohol en la micela, reduce la densidad de carga superficial, causando un incremento del grado de ionización, β . El segundo factor es el debido al efecto del alcohol en la estructura del agua [14-15]

La naturaleza de esas microemulsiones y el origen de su estabilidad es aun hoy día materia de discusión científica [6-10]. Asimismo el papel del alcohol, cotensioactivo, tampoco es claro [11]. La importancia de la solubilización de cotensioactivo es la causante de la enorme relevancia que este fenómeno adquiere en los procesos industriales (detergencia, cosméticos, petroquímica..) y biológicos (solubilización del colesterol por sales biliares y lecitina).

Capítulo 8: Solubilización de alcoholes

En el presente trabajo se estudia la influencia del butanol, pentanol y hexanol a varias temperaturas y concentraciones sobre un mismo tensioactivo el cloruro de dodecilo de piridinio (C12PCI) mediante medidas conductivimétricas.

8.2 Sistema C12PCI + agua +butanol

Para proceder al presente estudio, se prepararon seis disoluciones de alcohol en agua a las concentraciones deseadas. Estas disoluciones se utilizaron luego a modo de disolvente y el tensioactivo como soluto. Al igual que en el caso de disolución acuosa, las muestras de tensioactivo en el disolvente se dispusieron de forma que su concentración fuera el doble de la cmc.

Preparados los sistemas ternarios, se introdujeron en la célula de medida conductivimétrica y esta, a su vez en un baño termostático, a fin de mantener estable la temperatura durante la medida de la conductividad eléctrica. Conforme se obtenían los resultados de cada medida se iba diluyendo la muestra problema con la disolución de alcohol + agua. Este procedimiento se repitió sucesivamente hasta tener definida la curva de conductividad específica frente a la molalidad de tensioactivo a concentración de alcohol constante. Esta práctica se ha repetido a diferentes temperaturas.

Se han seleccionado seis concentraciones de butanol en agua 0.054 m, 0.0974 m, 0.152 m, 0.205 m, 0.2496 m y 0.3102 m. Las medidas se han realizado en el rango de temperaturas de 10 °C a 35 °C tomadas de cinco en cinco grados centígrados. Se debe destacar que las pendientes de las rectas antes y después de la cmc se aproximan una a otra a medida que aumentamos la concentración de alcohol lo que dificulta el cálculo de la cmc, poniendo por ende un límite a la concentración de alcohol utilizada.

Para favorecer su visualización en la figura 8.1 se representan las conductividades específicas para el presente sistema correspondiente a 25°C sólo para las concentraciones de 0.054 m, 0.0974 m y 0.205 m de butanol en agua.

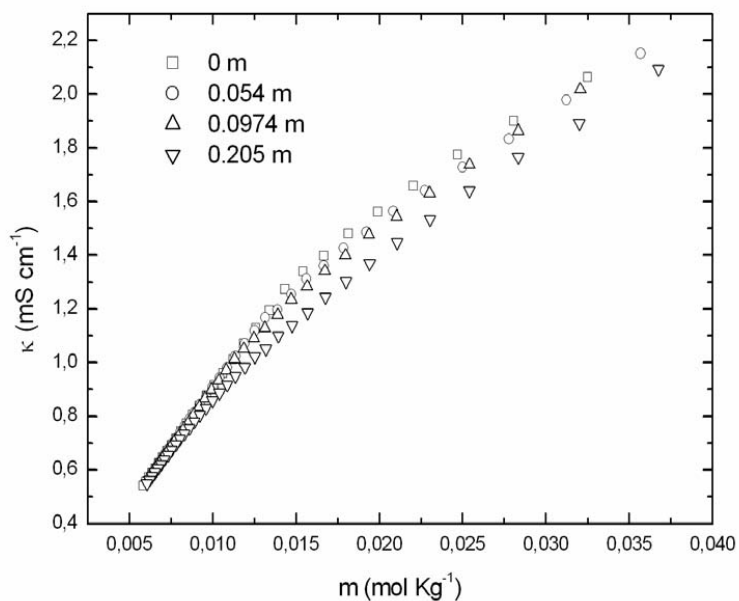


Figura 8.1 conductividad específica frente a las concentraciones de 0, 0.054, 0.094 y 0.205 m de butanol + agua

El grado de ionización, β , se comporta de la misma forma parecida a como lo hace en disolución acuosa, es decir, tiene un comportamiento creciente con la temperatura, lo que se muestra en la figura 8.2, para las mismas concentraciones de butanol en agua.

Puede observarse también, que la pendiente de la conductividad específica frente a la molalidad disminuye con la concentración de alcohol, mientras que después de la cmc aumenta. De modo que el grado de ionización, de acuerdo con la aproximación de Evans, aumenta con la concentración de butanol en agua. Este comportamiento no es exclusivo de los piridínios, si no bien conocido en otros tensioactivos, como el bromuro de tetradeciltrimetilamonio [16]

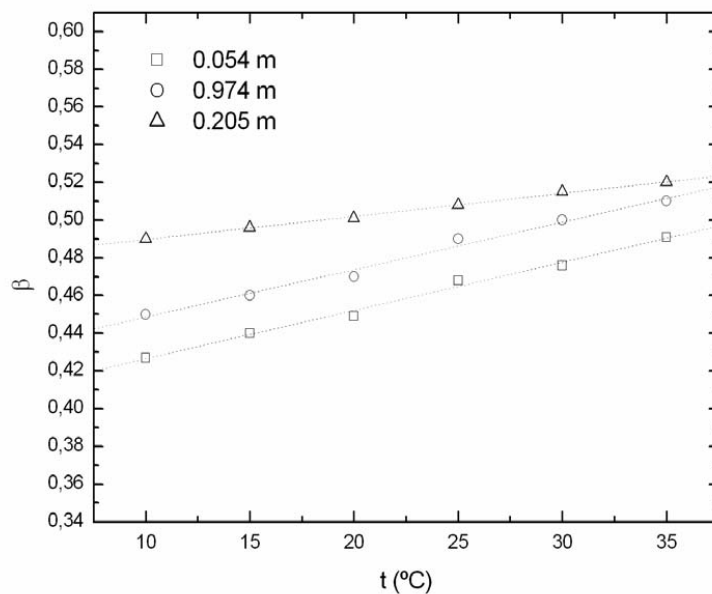


Figura 8.2 grado de ionización para el sistema ternario C12PCI +butanol + agua a las concentraciones de 0, 0.054, 0.094 y 0.205 m de butanol + agua

Abundando en lo antedicho, si representamos el grado de ionización de este sistema ternario, a una temperatura dada para todas las concentraciones de butanol en agua; el crecimiento de β quedará más evidente. Esto es lo que se ha hecho en la figura 8.3 para $t = 25^\circ\text{C}$.

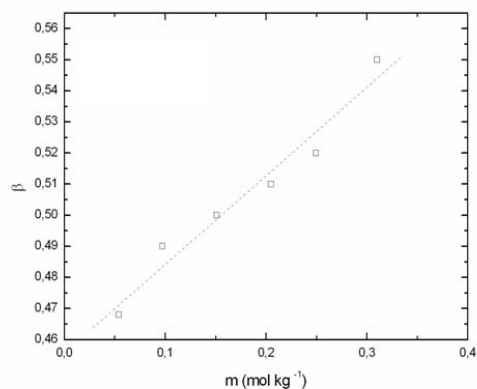


Figura 8.3 grado de ionización frente a la concentración de alcohol a 25°C

A partir de las curvas de conductividad específica frente a la molalidad se han calculado las concentraciones micelares críticas mediante el procedimiento habitual de intersección entre los ajustes lineales de los segmentos anteriores y posteriores al “break” que se muestra en la gráfica de la conductividad específica frente a la molalidad. Los resultados de la cmc frente a la temperatura a distintas concentraciones de butanol se muestran en la figura 8.4.

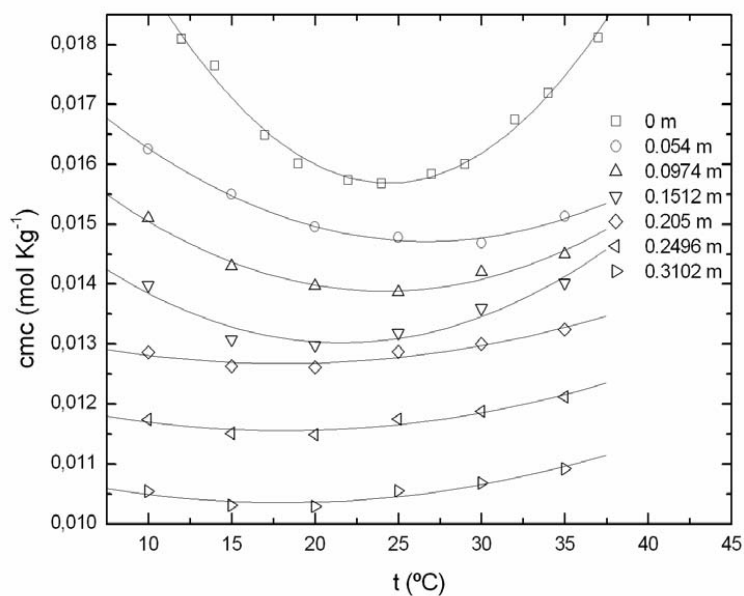


Figura 8.4 valores de la cmc frente a la temperatura para las concentraciones indicadas

Se puede observar que la cmc decrece con la concentración de butanol, manteniéndose la típica forma de U de la curva de la cmc frente a la temperatura. La presencia de alcohol no parece afectar al mínimo de la curva tal y como han observado otros autores [16]. Sin embargo se observa en la figura anterior como el aumento de la concentración de alcohol, tiende a disminuir la curvatura de la gráfica, lo cual lleva implícito una mayor indeterminación en la localización del mínimo.

Para extraer mayor información de estos datos podemos aplicar el modelo propuesto por Motomura et al [17] para mezclas de dos tensioactivos en disolución acuosa, con la singularidad de considerar al alcohol como uno de los tensioactivos (cotensioactivo). El modelo original se ha adaptado a nuestra situación, en la concentración viene dada en molalidad y no en fracciones molares.

La fracción molar de alcohol en la micela, x_2^M en términos de la concentración de alcohol en la disolución viene dada por la expresión 8.1 [16]

$$X_2^M = \frac{\left\{ \alpha_1 \left[\frac{1}{m_1} - \frac{\alpha_1}{\mu} \right] \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,P} - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\mu} \right\}}{\left\{ \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\mu} \left[\alpha_2 - \alpha_1 \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,P} \right] + \frac{\alpha_1}{m_1} \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,P} - \frac{\alpha_2}{m_2} \right\}} \quad (8.1)$$

donde los subíndices 1 y 2 representan al tensioactivo y al alcohol respectivamente. En esta ecuación m_1 es la molalidad del tensioactivo en la cmc, m_2 es la molalidad del alcohol, α_i ($i = 1, 2$) es el número de iones en que se disocia el componente i , por tanto $\alpha_1=2$ y $\alpha_2=1$. Finalmente $\mu = \alpha_1 m_1 + \alpha_2 m_2 + (1000/M_w)$, donde M_w es el masa molar del agua[16].

En la figura 8.5 se representa la fracción de alcohol en la micela frente a la concentración de alcohol en la disolución acuosa.

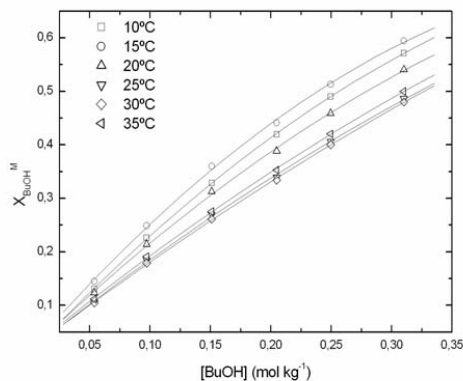


Figura 8.5 Fracción molar de butanol en la micela en función de la molalidad de butanol en la fase acuosa.

El comportamiento obtenido para este sistema esta en perfecta consonancia con lo hallado por Atwod et al [18] para los bromuros de tetradeciltrimetilamonio .Por lo visto en la gráfica, podemos inferir que no hay una correlación clara entre la temperatura y la fracción molar de alcohol en la micela. Por otra parte era fácil prever que a mayor cantidad de alcohol en la fase acuosa mayor será la concentración de alcohol en el seno de la micela, tal y como cabía esperar.

La energía libre estándar de solubilización puede obtenerse mediante la expresión

$$\Delta G_s^0 = -RT \ln \frac{x_a^M}{x_a} \quad (8.2)$$

donde x_a y x_a^M son las fracciones molares de alcohol en la disolución y en la micela respectivamente. Al cociente entre ellas se le suele denominar coeficiente de reparto.

Los resultados obtenidos para la variación de energía libre de Gibbs estándar de solubilización para nuestro sistema a todas las temperaturas estudiadas puede visualizarse en la gráfica 8.6. Nuevamente se observa la independencia de la temperatura , la energía térmica no es, pues, un factor determinante en la transferencia de una molécula de alcohol de la fase acuosa a la fase micelar.

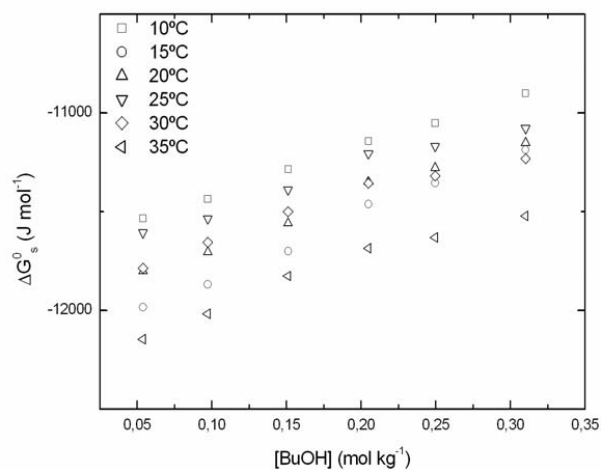


Figura 8.6 variación de la energía libre estándar de solubilización en función de la concentración de butanol.

8.3 Sistema C12PCI + agua +pentanol

Al igual que el caso precedente, se prepararon las disoluciones de alcohol en agua, en este caso fueron cinco; 0,0206; 0.0348; 0,0474; 0.0647 y 0,0799 m.

También en este estudio, las temperaturas se tomaron dentro del rango 10°C a 35°C en escalones de 5°C.

En la figura 8.7 se muestra la representación de la cmc frente a la temperatura para todas las concentraciones. Se observa lo mismo que en el caso anterior, la típica forma en U y la casi despreciable influencia del alcohol en el mínimo de la curva.

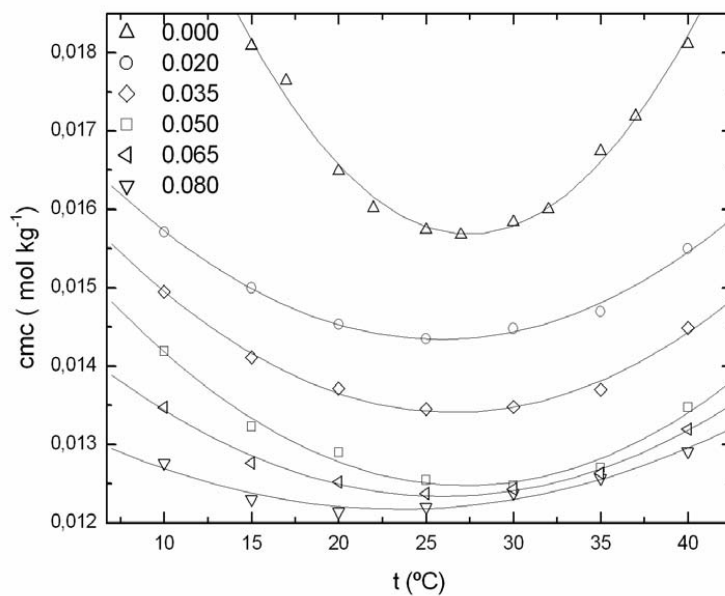


Figura 8.7 cmc del sistema C12PCL + agua + peOH frente a la temperatura

Asimismo, el grado de ionización, β , tiene un comportamiento creciente con la temperatura y con la concentración del alcohol en agua. En la figura 8.8 se aprecia lo antedicho en todo el rango de temperaturas estudiadas y para tres concentraciones del alcohol en agua.

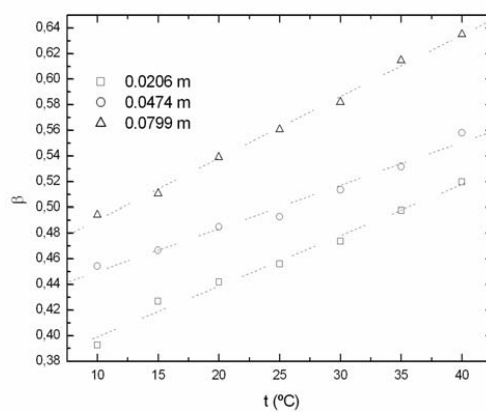


Figura 8.8 grado de ionización del sistema C12PCL + agua + peOH frente a la temperatura

Aplicando el método de Motomura, como ya se hizo en el caso anterior, obtenemos una fracción de alcohol en la micela tal y como se muestra en la figura 8.9y una variación de la energía de Gibbs Standard que se muestra en la figura 8.10.

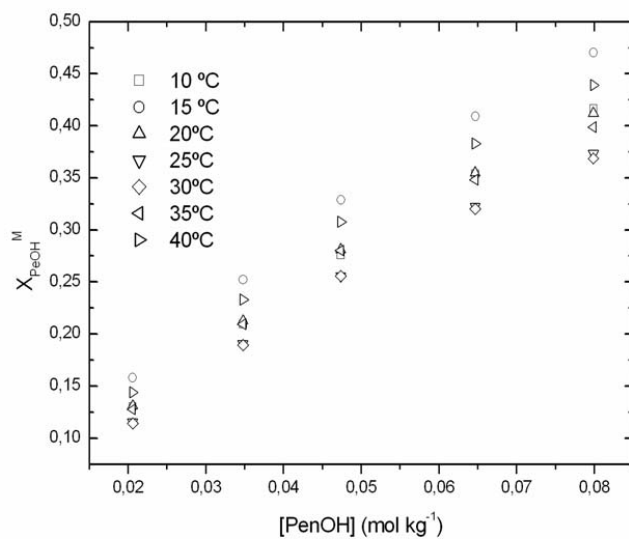


Figura 8.9 fracción de alcohol en la micela para el sistema C12PCL + agua +peOH

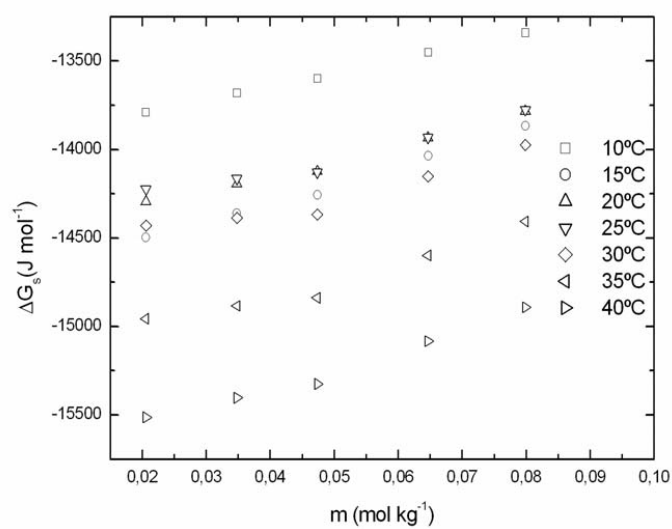


Figura 8.10 valores de ΔG_s para el sistema C12PCL + agua +PeOH

8.4 Sistema C12PCI + agua +hexanol

Se han preparado cinco disoluciones de agua y hexanol a las concentraciones de 0,0133; 0,0168; 0,0204; 0,0351 y 0,0489 m, que fueron utilizadas a modo de disolvente para preparar la disolución final, objeto de estudio, con el tensioactivo a una concentración aproximadamente el doble de la cmc, tal y como se hizo en el apartado anterior.

Mediante los ajustes de los tramos anterior y posterior a la cmc observada en la gráfica obtenemos la concentración micelar crítica de forma analítica, tal y como se vino haciendo hasta el momento. El grado de ionización se calcula como el cociente del tramo superior entre el tramo inferior, como se indicó en los apartado 2.5 correspondiente al capítulo 2 de la presente memoria. Los resultados de la cmc y de β para las concentraciones de agua y hexanol indicadas se muestran en la figura 8.11 y 8.12

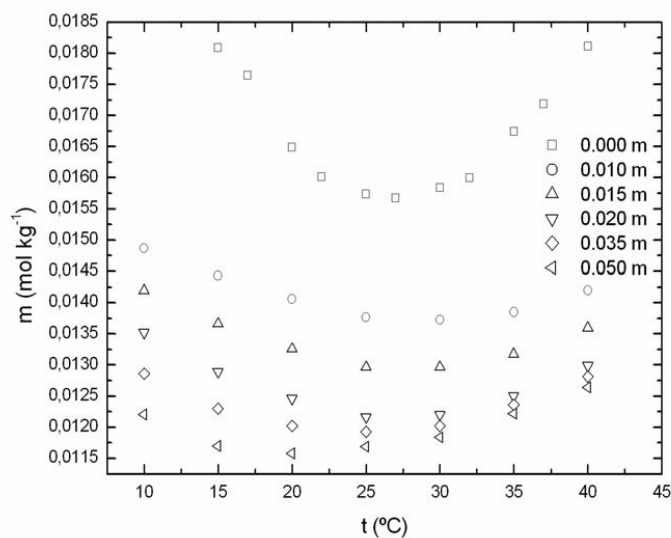


Figura 8.11 cmc frente a la temperatura para el sistema C12PCI +hexanol

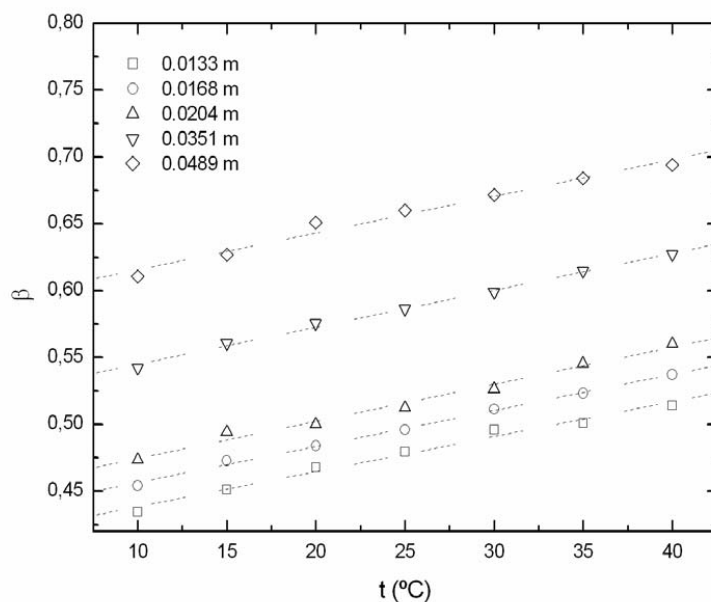


Figura 8.12 grado de ionización frente a la temperatura para el sistema C12PCL + H₂O + hexanol

La variación de la energía estandar de Gibbs de solubilización para el presente sistema se muestra en la tabla 8.1.

m (mol kg ⁻¹)	10°C (J mol ⁻¹)	15°C (J mol ⁻¹)	20°C (J mol ⁻¹)	25°C (J mol ⁻¹)	30°C (J mol ⁻¹)	35°C (J mol ⁻¹)	40°C (J mol ⁻¹)
0,0133	-15143	-15829	-15691	-15608	-15815	-16222	-16776
0,0168	-15142	-15823	-15712	-15648	-15852	-16239	-16767
0,0204	-15137	-15813	-15731	-15688	-15889	-16253	-16755
0,0351	-14857	-15454	-15409	-15378	-15575	-15913	-16379
0,0489	-14624	-15165	-15145	-15121	-15313	-15632	-16073

Tabla 8.1 variación de la energía estandar de Gibbs de solubilización para el sistema C12PCL + H₂O + hexanol

8.5 Epílogo

Los tres sistemas ternarios estudiados muestran comportamientos comunes que a continuación exponemos brevemente.

- La concentración micelar crítica muestra una dependencia en forma de U con la temperatura a todas las concentraciones de alcohol estudiadas. Tal fenómeno es habitual en sistemas de tensioactivos en disolución y se debe a un efecto de competición entre la agitación térmica tendente a dificultar la formación de micelas a elevada temperatura y la estructuración del agua con comportamiento inverso.
- La temperatura del mínimo de la curva señalada en el párrafo anterior no depende apreciablemente del tipo de alcohol utilizado.
- La concentración micelar crítica disminuye considerablemente con la adición de un alcohol en el sistema. Este hecho es común en todos los sistemas tensioactivo-alcohol y se debe a la afinidad por el medio no-polar que muestran las cadenas hidrocarbonadas de los alcoholes. El efecto de la longitud de la cadena alcohólica se aprecia claramente, observándose como la cmc disminuye con el aumento de la cadena debido al crecimiento en el grado de hidrofobicidad del alcohol.
- El grado de ionización de las micelas aumenta conforme crece la concentración de alcohol en la disolución. La razón para ello es el crecimiento del área de micela por cabeza polar de tensioactivo que induce una disminución de la repulsión electrostática entre las moléculas de tensioactivo y como consecuencia de ello se necesita un menor efecto de neutralización de cargas por los contraiones.

Capítulo 8: Solubilización de alcoholes

- El grado de ionización de las micelas aumenta con la temperatura a todas las concentraciones de alcohol de un modo sensiblemente lineal. Este hecho se origina en el aumento de la agitación térmica que da lugar a un crecimiento en promedio del área por cabeza polar del tensioactivo.
- La fracción molar de alcohol en la micela, obtenida aplicando el modelo de Motomura, no parece ser dependiente de la temperatura.
- La proporción de alcohol/tensioactivo en las micelas aumenta con la longitud de la cadena de alcohol. La razón para ello es el crecimiento con la longitud de la cadena de la hidrofobicidad de las moléculas de alcohol, que se sitúan preferentemente en las regiones apolares.
- La concentración micelar crítica, cmc, disminuye con la longitud de la cadena del alcohol. Este hecho se puede explicar teniendo en cuenta que el aumento de la cadena acarrea el incremento del carácter no polar del alcohol, por tanto la afinidad con la cadena hidrofóbica del tensioactivo es grande, implicando, con ello, el descenso de la cmc. Este comportamiento puede visualizarse en la gráfica 8.13, donde se representa la cmc para el tensioactivo estudiado en función del número de carbonos del alcohol, para una concentración de estos de 0,05 m y a la temperatura de 25°C.

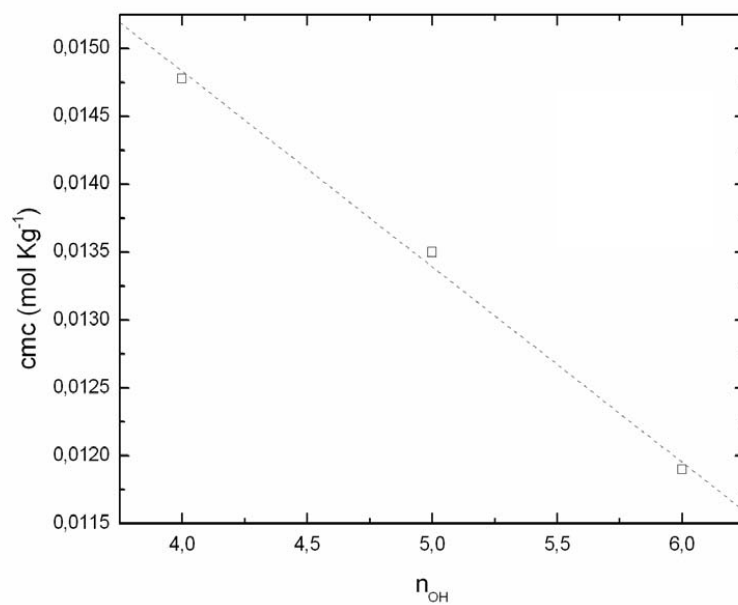


Figura 8.13 cmc del C12PCl en función de la cadena de alcohol 0,05 m a 25°C

8.6 Bibliografía

- [1] M.F. Emerson, A. Holter, J. Phys. Chem. 71, 3320 (1967)
- [2] P. Mukerjee, A. Ray, J. Phys. Chem. 67, 190 (1963)
- [3] K. Tsujii, "Surface Activity, Principles, Phenomena and Applications" Academic Press. 1998. London.
- [4] T. Hoar, J. Schulman. Nature (London), 152, 102 (1943)
- [5] J. Schulman, J. Montagne. Ann. N.Y. Acad. Sci. 92,366 (1961)
- [6] E. Sjöblom, S. Friberg. J. Colloid Interface Sci. 67, 16 (1978)
- [7] L. E. Scriven en ref (1) Vol II, p 877, Nature (London) 263, 123 (1976)
- [8] Y. Talmon, S. Prager. J. Chem Phys. 69, 2984 (1978)
- [9] E. Ruckenstein J. Colloid Interface Sci. 66, 369 (1978)
- [10] E. Ruckenstein, J. Chi. J. Chem Soc. Faraday Trans II 71, 1690 (1975)
- [11] A. Skoulios, D. Guillon. J. Phys. Lett. 38 L-137 (1977)
- [12] R. Zana, S. Yiv, C. Strazielle, P. Lianos. J. Colloid Interface. Sci. 80, 208 (1981)
- [13] M. Baviere "Effects des alcools sur le diagramme de phase des systèmes saumure-hydrocarbure-tensioactif" Institute Française du Pétrole. Report ref. 26928 (1979)
- [14] K. Shinoda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 26, 101 (1953)
- [15] K. Shirahama, T. Kashiwabara. J. Colloid Interface Sci. 36, 65 (1971)
- [16] A. Castedo, J.L. Del Castillo, M.J. Suárez-Filloo, J.R. Rodríguez. J. Colloid Interface Sci. 196, 148 (1997)
- [17] K. Motomura, S. Iwanaga, S. Uryu, H. Matsukiyo, M. Yamanaka, R. Matuura. Colloid Surf. 9,19 (1984)
- [18] D. Attwood, V. Mosquera, J. R. Rodriguez, M. García, M.J. Suárez-Filloo. Colloid Polym. Sci. 272, 584 (1994)

— |

| —

— |

| —

CAPITULO 9

MISCELÁNEA

Introducción:

Como quedó expresado a lo largo de los capítulos precedentes, los tensioactivos cationicos han alcanzado una enorme relevancia por sus variadas aplicaciones industriales. Hasta este capítulo se ha presentado un estudio sistemático de las sales de piridinio. No obstante otros compuestos han sido objeto de nuestra atención y como resultado de la misma surge esta miscelánea donde se estudian dos tensioactivos de características similares utilizándose para ello distintas técnicas. Estos son el bromuro de dodecilo dimetiletilamonio, (C12DEABr), que ha sido analizado en ausencia y presencia de butanol y el nitrato de tetradeciltrimetilamonio, (C14TNO₃) que ha sido sólo estudiado en disoluciones con butanol.

9.1 Bromuro de dodecil dimetiletil amonio (C12DEABr)

9.1.2 Estudio del sistema mediante medidas de conductividad

Aunque el estudio del comportamiento micelar y de los homólogos del alquiltrimetilamonio están extensamente estudiadas, no ocurre lo mismo con los de los alquildimetiletilamonio aun cuando uno de sus representantes, el que da título a este epígrafe está disponible comercialmente.

Por lo que le consta a quien esto escribe, hasta el momento, solamente tres contribuciones al conocimiento de las propiedades micelares del C12DEABr han sido publicadas. Una de ellas es debida a Zana et al [1] y las otras dos [2,3] debido a Junquera et al. Zana utilizó técnicas conductivimétricas y potenciométricas, por lo que sus datos

Capítulo 9: Miscelánea

serán una buena prueba para nuestros resultados. Mientras que las otras dos se ocupan del proceso de micelización y encapsulación en presencia de β -ciclodextrinas y sus derivados.

Igual que los otros tensioactivos estudiados, nuestros resultados conductivimétricos nos capacitan para establecer una dependencia de la cmc con la T. Y mediante esta, obtener los principales parámetros termodinámicos aplicando el modelo de acción de masas. La conductividad resulta útil, como se ha visto, para estimar los valores de la cmc y el grado de ionización de las micelas, β , a varias temperaturas.

En la figura. 9.1 se presenta la representación gráfica de los resultados obtenidos para el C12DEABr en el rango de temperaturas desde 15 a 40°C tomados a intervalos de 5°C.

En ella es posible observar las dos regiones que se han mostrado en los demás tensioactivos y que se deben al abrupto cambio de las pendientes de las rectas a las que se han ajustado los puntos experimentales por causa del comienzo de la formación de micelas. La cmc será por tanto el punto de encuentro en la abscisa de ambas rectas, y el β mediante el cociente de la pendiente de la zona postmicelar entre la premicelar, según la aproximación de Evans, conforme lo expuesto en el apartado 2.5 del capítulo 2 de la presente memoria.

Las pendientes de las curvas de conductividad específica frente a la molalidad antes y después de la cmc se aproximan entre sí conforme aumenta la temperatura, tal y como se aprecia en la figura 9.1. Este comportamiento indica que el grado de ionización crece con la temperatura, lo que se observa en la figura 9.2b.

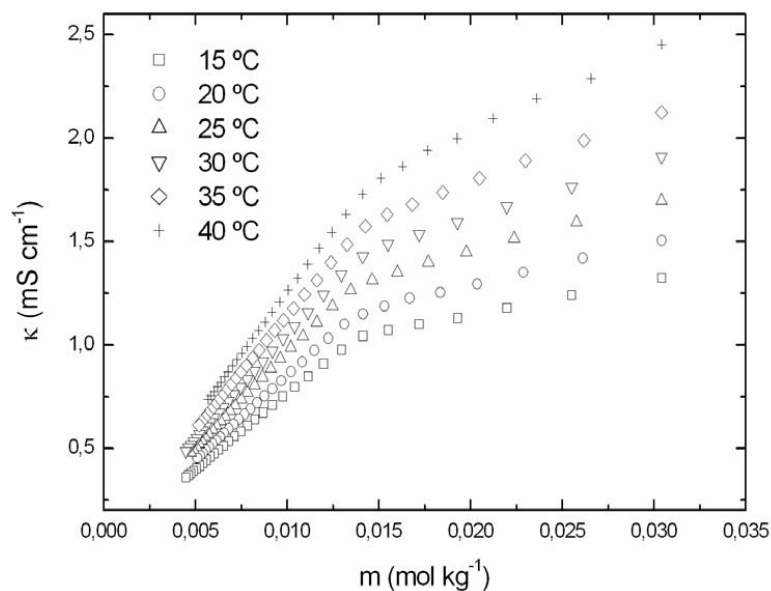


Figura 9.1 Conductividad específica frente a molalidad del C12DEABr para el rango de temperaturas indicado

Para establecer una comparación, se tomarán como referencia los valores de la cmc y el grado de ionización a 25°C, que en nuestro caso tenemos respectivamente los valores de $0.0137 \text{ mol Kg}^{-1}$ para la cmc y 0.26 para el grado de ionización; mientras que para Junquera et al, la cmc vale $0.0144 \text{ mol Kg}^{-1}$ y el grado de ionización 0.28 e [3] y $0.014 \text{ mol Kg}^{-1}$ y 0.28 respectivamente, para Zana et al [1].

Comparando estas magnitudes con las del bromuro dodeciltrimetilamonio [1,4,5], se observa que la introducción de un grupo metileno en la cabeza tensioactiva causa un efecto despreciable en la hidrofobicidad del catión. Sin embargo es bien conocido el hecho que el incremento en la longitud de la cadena por un grupo metileno acarrea dos veces descenso de la cmc [7].

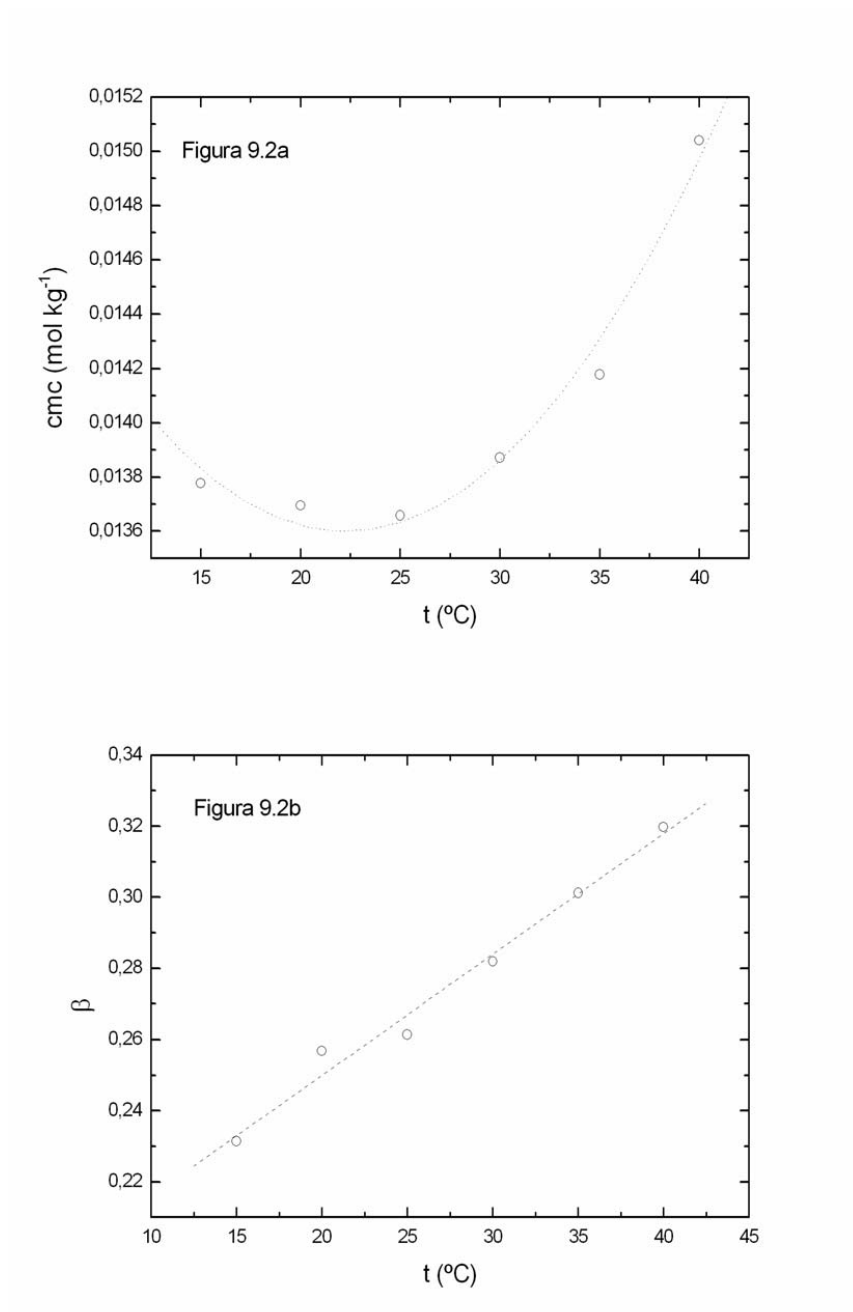


Fig 9.2 (a) cmc como función de la temperatura (b) grado de ionización de las micelas frente a la temperatura para el C12DEABr

La figura 9.2a, que representa la dependencia de la cmc con la temperatura, muestra la típica forma en U de la cmc con la temperatura. El mínimo de esta curva se encuentra alrededor de los 25°C. Este resultado parece confirmar una empiria general, para los tensioactivos iónicos con la cadena de doce carbonos, el mínimo se encuentra cerca de la temperatura ambiente. Así una temperatura mínima de 25°C fue publicada para dodecilsulfato de sodio por Goddard et al [6], mientras que los resultados de Zielinski et al [7] para el bromuro de dodeciltrimetilamonio muestran un mínimo sobre los 20°C. Las causas para la existencia de este mínimo ya fueron discutidas en el capítulo 4 de la presente memoria, en donde se hacía mención a la acción de dos efectos opuestos, el primero es el descenso de la hidratación de la cabeza y presumiblemente del contraíón con la temperatura lo que conlleva un aumento de la hidrofobicidad del tensioactivo y por tanto un descenso en la cmc y el segundo la ruptura de la estructura del agua lo que disminuye las interacciones hidrofóbicas aumentando, por ende, el valor de la cmc [8].

La figura 9.2b, muestra el comportamiento de ionización de las micelas, β , con la temperatura, que es creciente y lineal, tal y como ya se observó en el capítulo 4 dedicado a la conductividad de las sales de piridinio, y que fue ya señalado por Zana [1].

Los parámetros termodinámicos más importantes, tales como ΔG_m^0 , ΔH_m^0 y ΔS_m^0 , pueden ser obtenidos asumiendo el modelo de acción de masas [9], tal y como se desarrolló en la sección 2.3.1 del capítulo 2 de la presente memoria, y que vienen dados por:

$$\Delta G_m^0 = (2 - \beta)RT \ln cmc \quad (1)$$

$$\Delta H_m^0 = \left[\frac{\partial(\Delta G_m^0 / T)}{\partial(1/T)} \right] \quad (2)$$

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (3)$$

La dependencia de estas magnitudes con la temperatura se muestra en la figura 9.3.

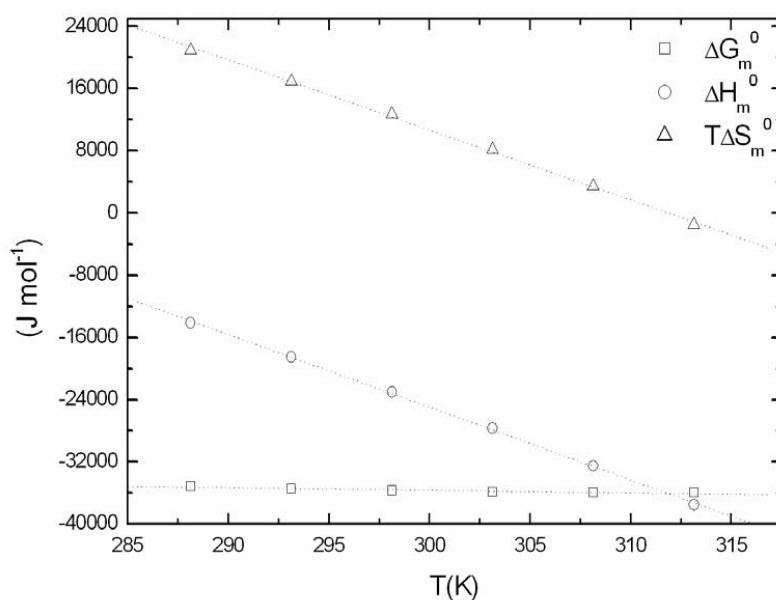


Figura 9.3 Dependencia con la temperatura de los parámetros termodinámicos indicados para el C12DEABr

El proceso de micelización es exotérmico y ΔG_m^0 es negativa en la totalidad del rango estudiado, como puede verse en la figura 3.

Por otra parte, la entropía de micelización cambia de valores positivos a negativos, decreciendo con la temperatura. La variación de la capacidad calorífica del tensioactivo en la micelización, puede ser estimada a partir de los datos de ΔH_m^0 usando la siguiente relación termodinámica:

$$\Delta C_{p,m}^0 = \left(\frac{\partial \Delta H_m^0}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

Los resultados dan un valor de $-867 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. De acuerdo con algunos autores [10 – 12] los valores de $\Delta C_{p,m}^0$ estimados de las ecuaciones (2) y (4) muestran una

mayor concordancia con las medidas calorimétricas, si el grado de ionización es despreciado, que en nuestro caso nos llevaría a una $\Delta C_{p,m}^{\circ}$ de $-471 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

También fue discutido a lo largo de esta memoria el llamado proceso de compensación entalpía-entropía [8,12] que para el presente compuesto se muestra en la figura 9.4.

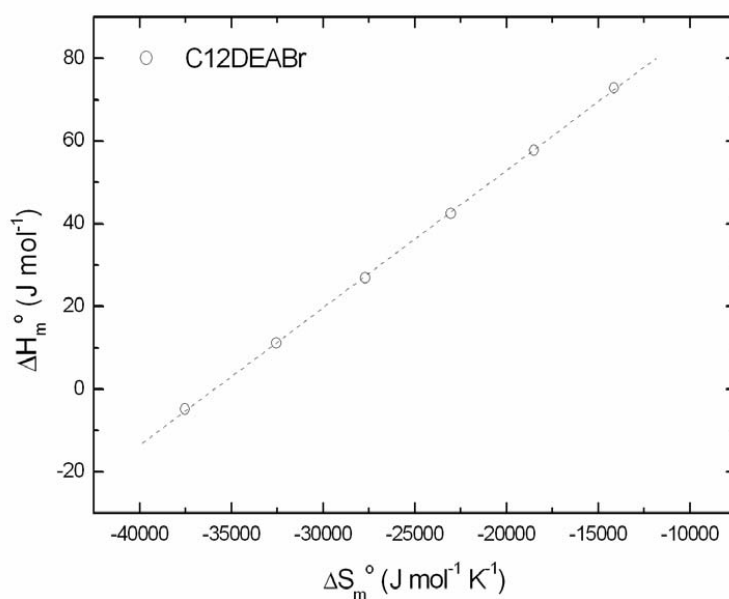


Figura 4 Entalpía-Entropía de compensación para el C12DEABr

Para el presente sistema la temperatura de compensación T_c es de $301 \pm 3 \text{ K}$ que está en buena concordancia con el valor de $308 \pm 4 \text{ K}$ publicado por Chen et al. [15], para los homólogos del bromuro de alquiltrimetilamonio.

9.1.2. Estudio del sistema mediante medidas de densidad

Las medidas de densidad fueron llevadas a cabo de la misma forma y con el mismo equipo que las obtenidas para los sistemas estudiados en el capítulo 5 de la presente memoria

En aras de una mejor visualización de las presentaciones gráficas, utilizamos no la densidad en sí, si no la densidad reducida tal y como fue definida para el estudio de las sales piridínicas de bromo y cloro, i.g., la diferencia entre la densidad de la disolución y la densidad del agua a esa temperatura dividido por la densidad del agua a la misma temperatura denotándola $(\rho - \rho_0)/\rho_0$, donde ρ , es la densidad de la disolución problema y ρ_0 la del agua a la temperatura considerada.

En la figura 5 se representa la densidad reducida del C12DEABr frente a la molalidad para las temperaturas de 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C.

Como puede observarse, la ventaja que ofrece esta representación es que todas las densidades con independencia de la temperatura considerada parten de cero, por lo que la comparación entre los datos se hace visualmente más intuitiva.

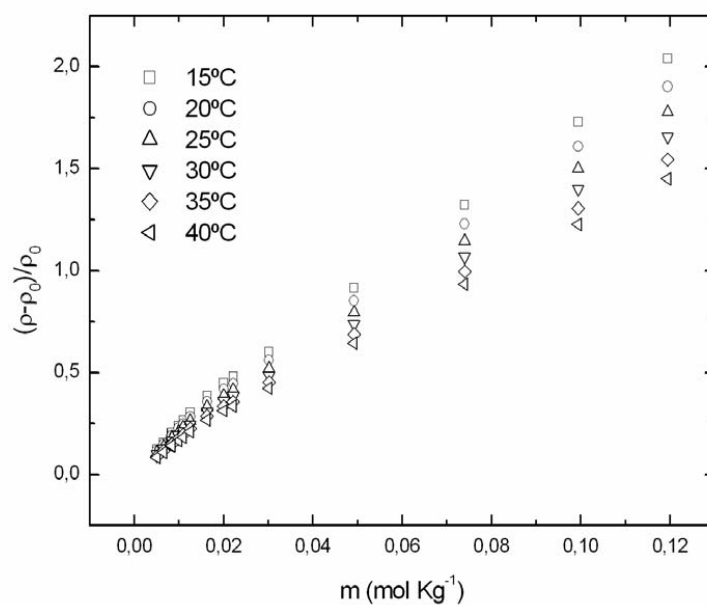


Figura 9.5 densidad reducida frente a molalidad para el C12PBr para las temperaturas de 15,20,25,30,35,40°C

Capítulo 9: Miscelánea

El valor del volumen molar aparente del monómero libre y el volumen molar aparente de la micela pueden ser obtenidos de las ecuaciones (A1.29) y (A1.30).

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = [M_s - v_{\phi_s}^{mon} \rho_0] m \quad m < m_{cmc} \quad (A1.29)$$

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = -\rho_0 (v_{\phi_s}^{mon} - v_{\phi_s}^{mic}) m_{cmc} + (M_s - \rho_0 v_{\phi_s}^{mic}) m \quad m > m_{cmc} \quad (A1.30)$$

Como puede observarse, de la expresión (A1.30) pueden hallarse tanto el volumen del monómero libre como el micelizado.

Los resultados quedan reflejados en la tabla .1

Temperatura (°C)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (A1.29) (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (A1.30) (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mic}$ (cm ³ mol ⁻¹) ⁻¹	Δv_{ϕ_s} (cm ³ mol ⁻¹)
15	298,7	297,5	306,6	9,1
20	300,5	299,1	307,9	8,8
25	302,5	300,9	309,3	8,4
30	304,4	302,5	310,7	8,2
35	306,4	304,1	312,1	8,0
40	308,1	305,6	313,4	7,8

Tabla 9.1 volúmenes molares aparentes del C12DEABr en fase acuosa y micelizar

Con objeto de hacer más comprensible los resultados de la tabla 9.1, se han representado en la figura 6

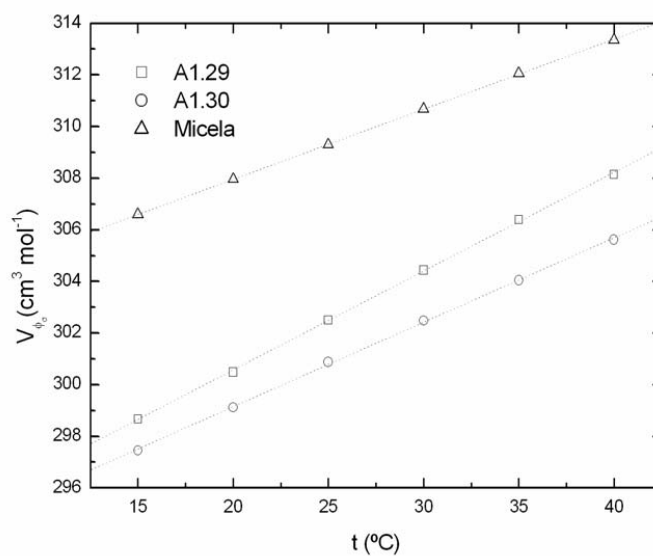


Figura 9.6 volumen molar aparente del C12DEABr en fase acuosa según la ecuación (A1.29), idem según la ecuación (A1.30) y volumen molar aparente de la micela frente a la temperatura.

Se observa que la diferencia porcentual entre el cálculo mediante la ecuación A1.29 y A1.30 para los volúmenes del monómero es inferior al uno por ciento. Esto nos faculta para la obtención del volumen en la fase acuosa para tensioactivos de cadena larga, ya que en ellos, como se ya observó en los estudios precedentes, es imposible las medidas de densidad por debajo de la cmc.

Asimismo, también se aprecia un comportamiento lineal creciente con la temperatura debido al aumento de la agitación térmica y un cuasi paralelismo de los volúmenes del monómero y de la micela.

Como en el caso de las sales piridínicas, hemos calculado el valor del volumen molar aparente de las distintas disoluciones utilizadas, según la expresión

$$V_{\phi} = \frac{M}{\rho} + 10^3 \frac{\rho - \rho_0}{m\rho\rho_0} \quad (4)$$

Capítulo 9: Miscelánea

y así de esta manera confirmar el grado de validez de los resultados obtenidos mediante las ecuaciones (A1.29) y (A1.30)

En esta ecuación M es el peso molecular del tensioactivo, ρ la densidad de la disolución, ρ_0 es la densidad del disolvente puro (agua) y m la molalidad de la disolución.

En la figura 7 se representan los volúmenes molares aparentes para el presente sistema a todas las temperaturas. En ella se pueden diferenciar dos zonas, una prácticamente plana, es la que corresponde a la región premicelar; seguida de otra en la cual el volumen molar aparente crece acusadamente con la concentración hasta llegar a un “plateau”. La zona de crecimiento abrupto corresponde al entorno de la cmc, mientras que en el plateau podemos considerar que el sistema micelar está estabilizado.

Tal y como ya se realizó en el capítulo dedicado a la densidad de los compuestos de piridinio, en la región por encima de la cmc ha sido ajustada a una función asíntota de la forma,

$$V_{\phi} = V_{\phi}^{cmc} + \Delta V_{\phi}^m \frac{(m - cmc)}{[B + (m - cmc)]} \quad (5)$$

donde B es un parámetro ajustable sin especial sentido físico, V_{ϕ}^{cmc} es el volumen molar aparente en la cmc, ΔV_{ϕ}^m es la diferencia entre el valor límite asíntótico a concentraciones suficientemente altas y suele identificarse con la variación del volumen molar aparente como consecuencia de la formación de la micela.

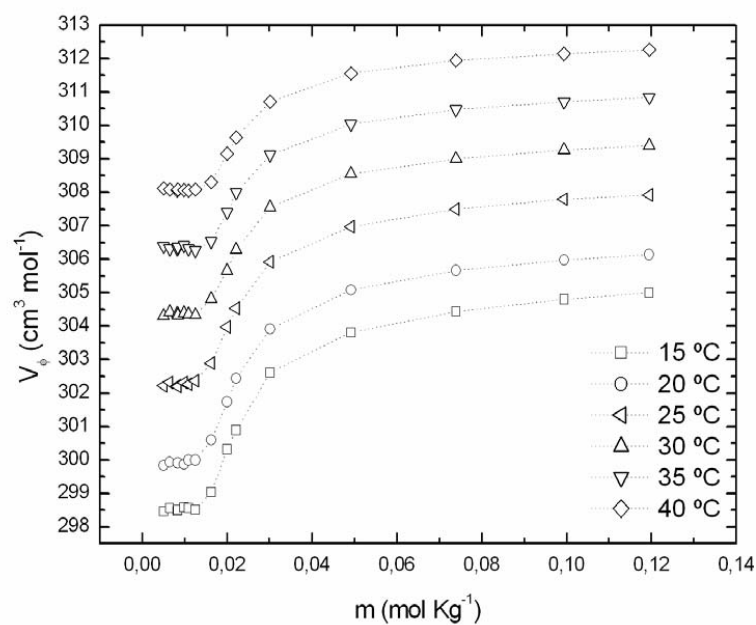


Figura 9.7 volumen molar aparente para el C12DEABr frente a la molalidad a las temperaturas indicadas

Los resultados obtenidos por medio de este procedimiento se exponen en la tabla siguiente.

t (°C)	V_ϕ^{cmc} ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	V_ϕ^{mic} ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	ΔV_ϕ^m ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
15	297,36	305,79	8,43
20	298,93	306,87	7,94
25	301,35	308,06	7,25
30	303,52	310,04	6,52
35	305,47	311,40	5,93
40	307,73	312,77	5,04

Tabla 2 volúmenes molares aparentes del monómero libre micelar e incremento del volumen molar aparente

Al comparar estos resultados con los obtenidos previamente se ve que la diferencia en el peor de los casos es de un 0,35%, lo que garantiza la fiabilidad de nuestros resultados.

En la figura 9.8 se muestra la tendencia del ΔV_{ϕ}^m a disminuir fuertemente con la temperatura. Como ya se puso de manifiesto en el capítulo dedicado a las densidades de las sales piridínicas, algunos autores como Zielinsky et al [13] sugieren que este efecto indica la deshidratación de los grupos iónicos de cabeza puede decrecer con la temperatura. Una tendencia similar se encuentra para otros tensioactivos tales como el dodecilsulfato de sodio o el decanoato de sodio [13].

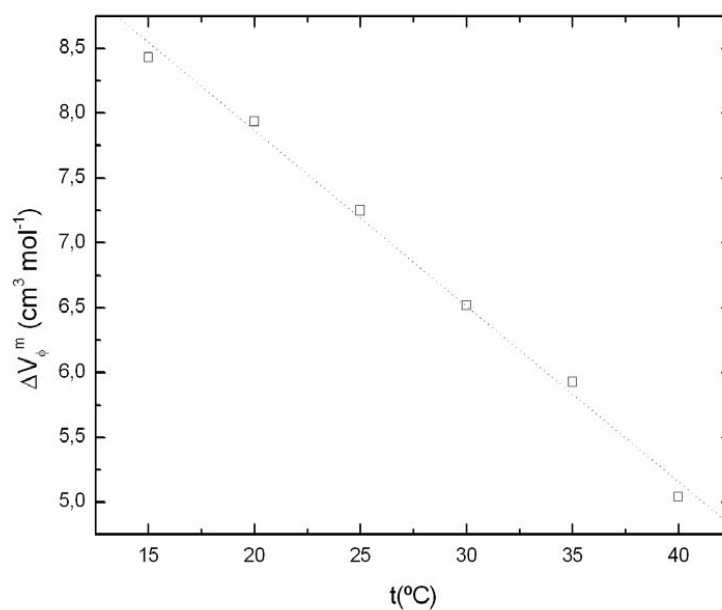


Figura 9.8 ΔV_{ϕ}^m frente a la temperatura para el C12DEABr

Un parámetro, que nos informa de las interacciones soluto-soluto [5] es el llamado coeficiente de dilatación térmica aparente, definido como $\alpha = \frac{1}{V_\phi} \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial T} \right)_{P, n_j}$ que ha sido calculado a partir de los datos anteriores de los volúmenes molares aparentes del monómero tanto en fase acuosa como micelar.

En la figura 9.9 se representan frente a la temperatura los citados coeficientes para el sistema objeto de estudio.

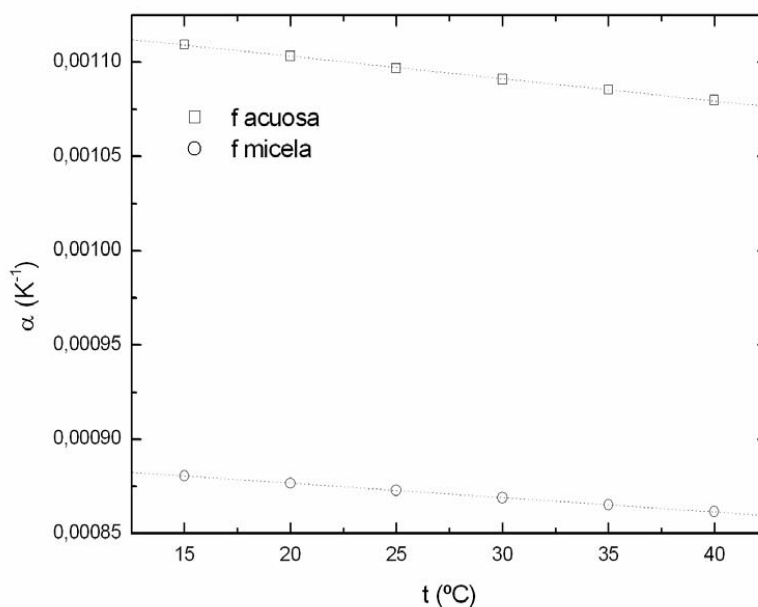


Figura 9.9 coeficientes de dilatación térmica aparente del monómero libre y micela para el C12DEABr a diferentes temperaturas

9.1.3 Estudio del sistema mediante medidas de velocidad del sonido

Las medidas de velocidad del sonido para el sistema objeto de estudio en el presente capítulo, se realizaron siguiendo el mismo procedimiento experimental ya

expuesto en el capítulo 6 dedicado a la velocidad del sonido para los compuestos de alquilpiridinio, y que a continuación se resume:

En primer lugar se prepararon diferentes disoluciones a concentraciones inferiores y superiores a la concentración micelar crítica, cmc, en agua destilada; siendo sometidas con posterioridad a un baño ultrasónico, tal como ya fue descrito en el capítulo que dedicamos a la conductividad.

El dispositivo utilizado para la obtención de los datos que se presentan a continuación es de la firma Anton Paar, modelo DSA 5000. Este equipo lleva asociada una célula de acero inoxidable que permite la medición de la velocidad de sonido en el seno de la muestra con alta resolución.

En la figura 9.10 se representa la velocidad del sonido del C12DEABr frente a la molalidad para las temperaturas de 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C

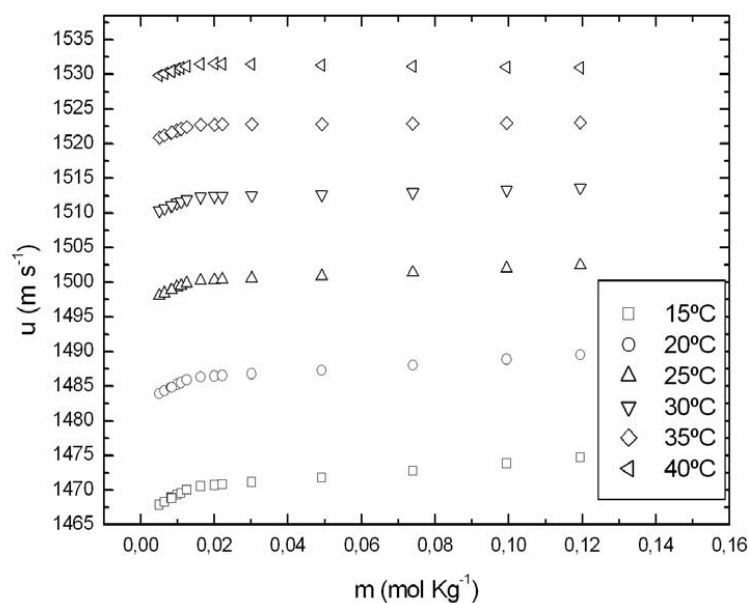


Figura 9.10 velocidad del sonido para el C12DEABr para las temperaturas indicadas

En la figura 9.11 se representa la velocidad del sonido para una sola temperatura, 15°C, en la que se puede apreciar las dos regiones ante y post micelar. Realizando sendos ajustes lineales, uno para cada región, se obtendrá la cmc del C12DEABr. Repitiendo este proceso a las diferentes temperaturas estudiadas podremos comparar la cmc así obtenida con los correspondientes datos de la conductividad específica. Los resultados se muestran en la tabla 9.3; en la primera columna aparecen los datos hallados mediante la velocidad del sonido, en la segunda mediante conductividad y en la tercera la diferencia porcentual entre ambos.

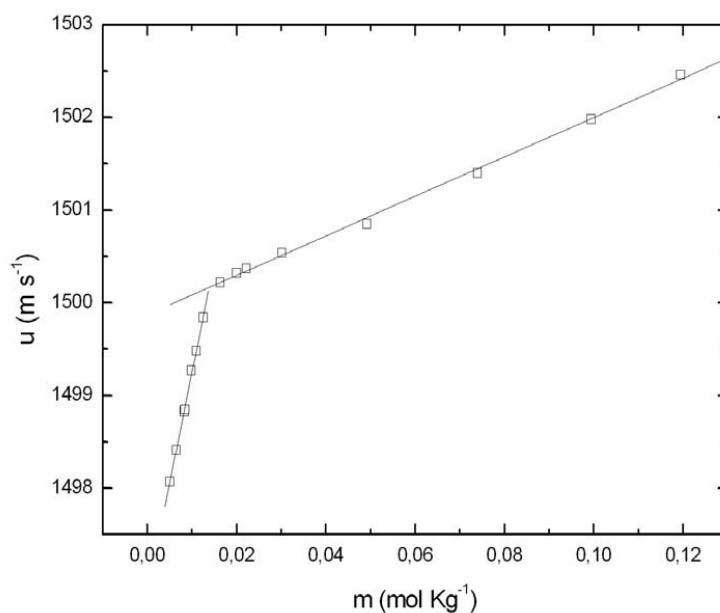


Figura 9.11 velocidad del sonido para el C12DEABr a 15°C

Capítulo 9: Miscelánea

t (°C)	cmc (mol Kg ⁻¹) (u)	cmc (mol Kg ⁻¹) (κ)	Diferencia (%)
15°C	0,0138	0,0139	0,72
20°C	0,0137	0,0138	0,72
25°C	0,0136	0,0137	0,74
30°C	0,0139	0,0139	-
35°C	0,0142	0,0140	1,4
40°C	0,0150	0,0145	3,3

Tabla 9.3 valores de la cmc obtenida mediante velocidad del sonido (u) y conductividad (κ)

Los resultados obtenidos mediante la técnica de la velocidad ultrasónica son similares a los obtenidos mediante la conductividad, existiendo en el caso más desfavorable una diferencia de un 3 % aproximadamente.

Igual que en el caso de los piridinios la pendiente se hace negativa en la región postmicelar, a temperaturas altas. Este comportamiento puede verse en la figura 9.12.

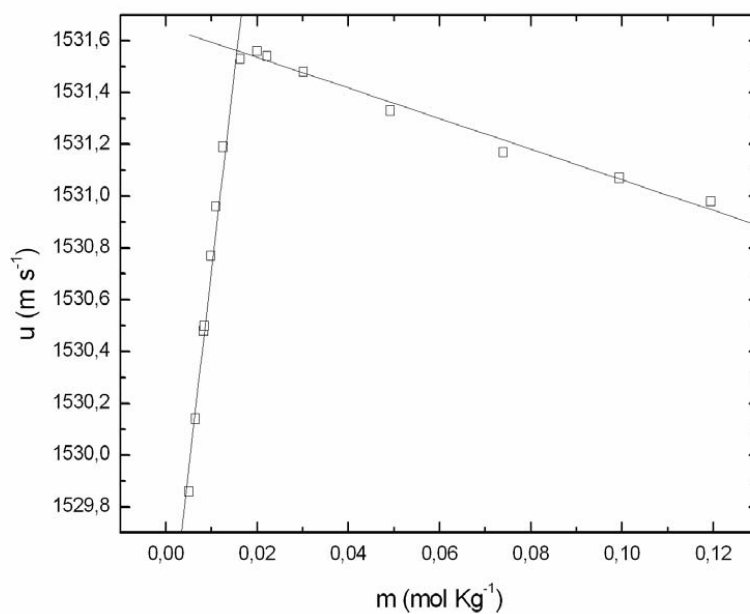


Figura 9.12 velocidad del sonido frente a la molalidad a 40°C para las disoluciones de C12DEABr

9.1.4 Estudio del sistema mediante la compresibilidad

Como quedó dicho en el capítulo 6 que se dedico a la caracterización de las sales de cloro y bromo, el coeficiente de compresibilidad adiabática puede obtenerse a partir de las medidas de la velocidad del sonido mediante la relación de Laplace:

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (6)$$

Donde κ_s es el coeficiente de compresibilidad molar adiabático aparente, ρ la densidad de la disolución y u es la velocidad del sonido en el seno de la disolución.

En la figura 9.13 se representa $\frac{(\kappa_s - \kappa_{s0})}{\kappa_{s0}}$ donde κ_{s0} es el coeficiente de compresibilidad adiabática del agua.

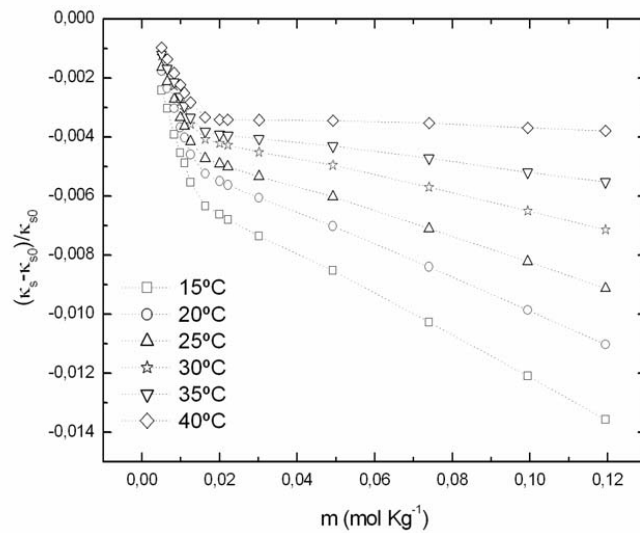


Figura 9.13 representación de los coeficientes de compresibilidad molares adiabáticos aparentes normalizados frente a la molalidad para el C12DEABr

Capítulo 9: Miscelánea

Teniendo en cuenta la ecuación (A2.7d), se pueden calcular los coeficientes de compresibilidad molar aparente del C12DEABr en fase acuosa para cada temperatura, que están reflejados en la tabla 9.4.

t (°C)	$\kappa_{S\phi}^{mon} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$
15	$-1,85 \cdot 10^{-10}$
20	$-1,15 \cdot 10^{-10}$
25	$-5,51 \cdot 10^{-11}$
30	$-1,04 \cdot 10^{-11}$
35	$2,71 \cdot 10^{-11}$
40	$7,74 \cdot 10^{-11}$

Tabla 9.4.- Coeficiente de compresibilidad molar aparente del C12DEABr en fase acuosa

Estos resultados quedan ilustrados en la gráfica 9.14, así como la ecuación de la recta que los ajusta.

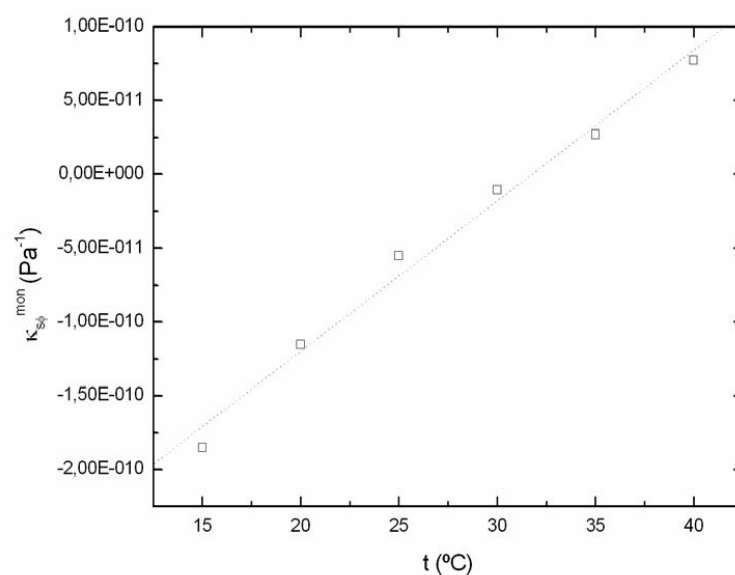


Figura 9.14 Compresibilidad adiabática del monomero libre del C12DEABr frente a la temperatura

Capítulo 9: Miscelánea

La ecuación es : $\kappa_{S\phi_0}^{mon}=1,02.10^{-11}t-3,24.10^{-10}$ (Pa^{-1}) y la temperatura de cambio es de 32°C.

Igualmente, podemos calcular la compresibilidad del monómero en la micela, $\kappa_{S\phi_0}^{mic}$ mediante la ecuación (A2.7g), cuya representación gráfica se muestra en la figura 9.15.

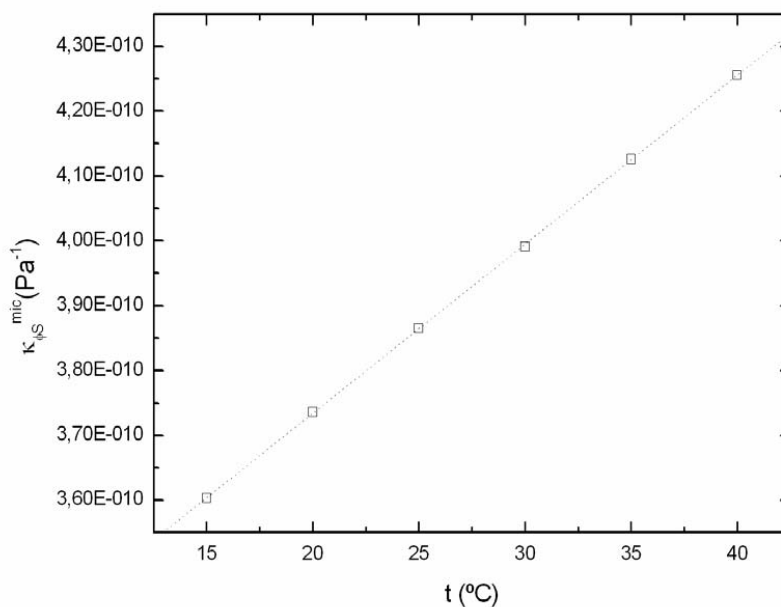


Figura 915 Coeficiente de compresibilidad molar adiabático aparente del C12DEABr en fase micelar frente a la temperatura

La ecuación que ajusta esos puntos es: $\kappa_{S\phi_0}^{mic}=1,02.10^{-11}t-3,24.10^{-10}$ (Pa^{-1}).

El aumento de la compresibilidad del tensioactivo en fase micelar, puede justificarse considerando la influencia de la agitación térmica. Así a mayores temperaturas el espacio libre entre monómeros es mayor, siendo por tanto, también mayor la facilidad de ser comprimidos, tal y como se señaló en el capítulo correspondiente a compresibilidad y velocidades del sonido para las sales de piridinio.

9.2 Bromuro de dodecil dimetiletil amonio (C12DEABr) + Agua + Butanol

9.2.1 Introducción

En este apartado se han determinado las conductividades específicas del bromuro de dodecilo de dimetil-etil-amonio en disoluciones de alcohol y agua en el rango de temperaturas de 15°C- 40°C, tomadas en intervalos de 5°C. A partir de ellos se obtiene el comportamiento de la cmc con la temperatura.

Los parámetros termodinámicos se han estimado mediante el modelo de separación de fases y los resultados se discutirán en comparación con los correspondientes de los bromuros de alquiltrimetilamonio, C_nTABr.

9.2.2 Desarrollo experimental

Para el presente estudio se ha tomado una concentración de 0,1 m de Butanol [BuOH]. La influencia de este alcohol, así como otros de cadena larga, produce un descenso en la cmc. La dependencia de la cmc con la temperatura muestra la forma de U, que ya fue vista en los casos de disoluciones únicamente acuosas, y el mínimo aparece en una región muy cercana a los sistemas sin alcohol.

Las isotermas de la conductividad frente a la molalidad a diferentes temperaturas se muestran en la figura 9.16.

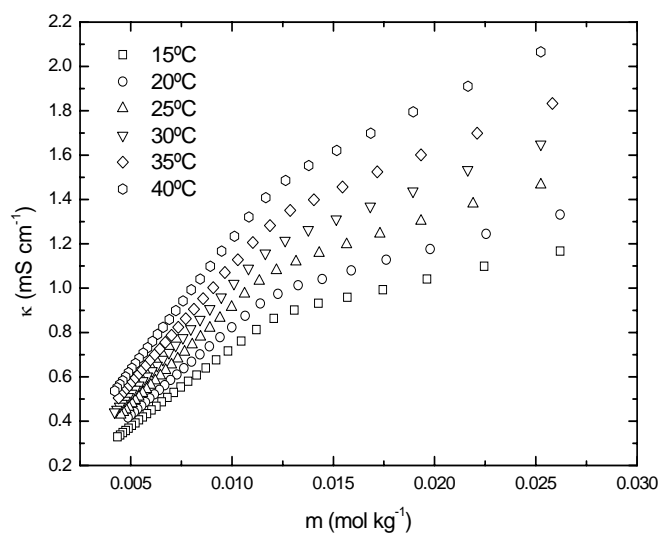


Figura 9.16 conductividad específica del sistema C12DEBr + H₂O + BuOH a diferentes temperaturas

Ajustando los dos fragmentos lineales, tal y como se viene haciendo a lo largo de este estudio, la cmc es obtenida como la abscisa del punto de corte, s y el cociente de la pendiente en la zona micelar entre la de la zona premicelar nos otorga el grado de ionización.

En la figura 9.17 se representa la dependencia de la cmc (a) y el grado de ionización de las micelas con la temperatura (b), tanto para el sistema con alcohol como acuoso.

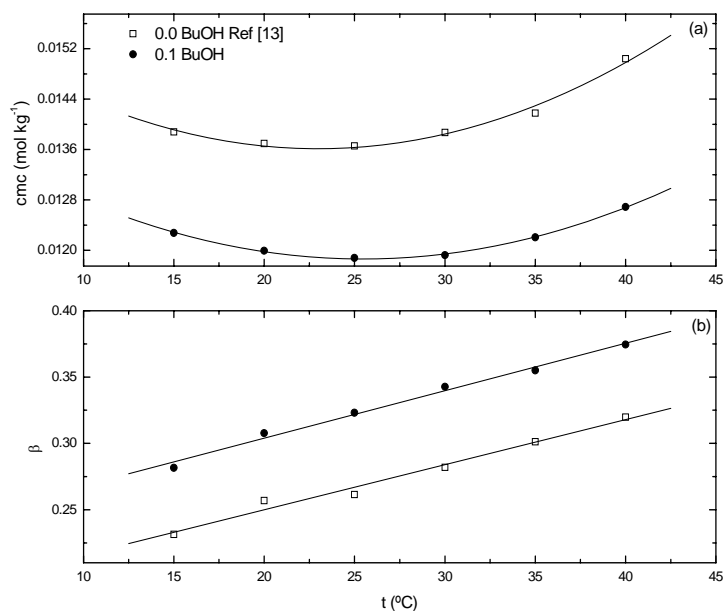


Figura 9.17 (a) cmc frente a la temperatura (b) grado de ionización de las micelas frente a la temperatura

La figura 9.17.a muestra la forma de U de la cmc con la temperatura y el esperado descenso en la cmc y con la adición de alcohol (0,1 m).

Con el fin de obtener más información de la influencia de BuOH en la cmc, se han representado una serie de isotermas de conductividad frente a la molalidad a 25°C para un rango de 0,1m a 0,4m de BuOH. La cmc y el grado de ionización de las micelas han sido calculados usando el método descrito anteriormente.

En la figura 9.18, se ilustra la variación de las pendientes por encima y debajo de la cmc con respecto a la molalidad de BuOH a 25°C.

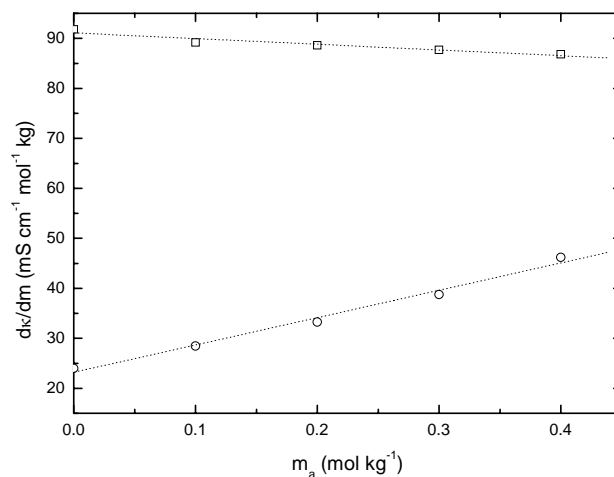


Figura 9.18 variación de la pendiente ante y post micelar con la concentración molal

El punto de confluencia entre ambas líneas, mostraría el límite de aplicabilidad de este método. Puede notarse que es muy superior a concentraciones de 0,4 m.

En la figura 9.19, se muestra la variación de cmc/cmc_0 y el grado de ionización, β , para el presente sistema a 25°C y los correspondientes datos para el C14TABr estudiados por Castedo et al [15] y Del Castillo et al [8].

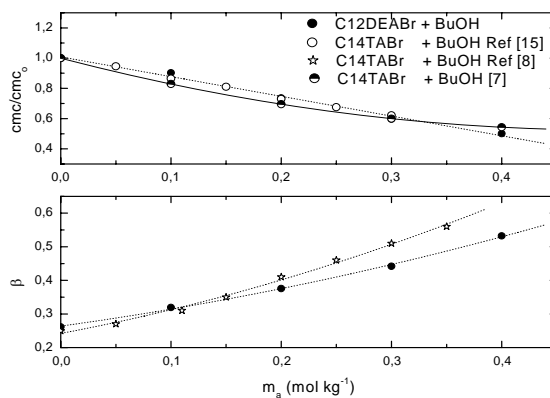


Figura 9.19 cmc/cmc_0 y grado de ionización para el sistema C12DEABr + BuOH y los referenciados

La cmc desciende con la cantidad de alcohol en el sistema, como ya se ha hecho notar en diferentes lugares de la presente memoria. Este hecho ya sido explicitado por Atwood et al [17] para los bromuros de alquiltrimetilamonio.

En nuestro caso, el presente compuesto tiene un comportamiento comparable al del bromuro de tetradeciltrimetilamonio [18], lo que indica que el presente compuesto tiene una capacidad similar para disolver BuOH, para concentraciones inferiores a 0,4 m BuOH. También el grado de ionización de las micelas tiene un comportamiento cercano al del sistema C14TABr-BuOH.

Usando el procedimiento desarrollado por Castedo et al [14] se puede obtener la fracción molar en la fase micelar, mediante la ecuación:

$$X_2^M = \frac{\left\{ \alpha_1 \left[\frac{1}{m_1} - \frac{\alpha_1}{\mu} \right] \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,P} - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\mu} \right\}}{\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\mu} \left[\alpha_2 - \alpha_1 \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,P} \right] + \frac{\alpha_1}{m_1} \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,P} - \frac{\alpha_2}{m_2}}$$

Donde α_i es el número de disociación, $\alpha_1=2$ y $\alpha_2=1$, para el tensioactivo y el alcohol respectivamente, m_2 y m_1 son las molalidades del alcohol y tensioactivo y $\mu = \alpha_1 m_1 + \alpha_2 m_2 + (10^3/M_w)$, siendo M_w la masa molar del agua [14].

Los valores calculados de la fracción molar del alcohol en la micela x_a^M son representados en la figura 9.20.

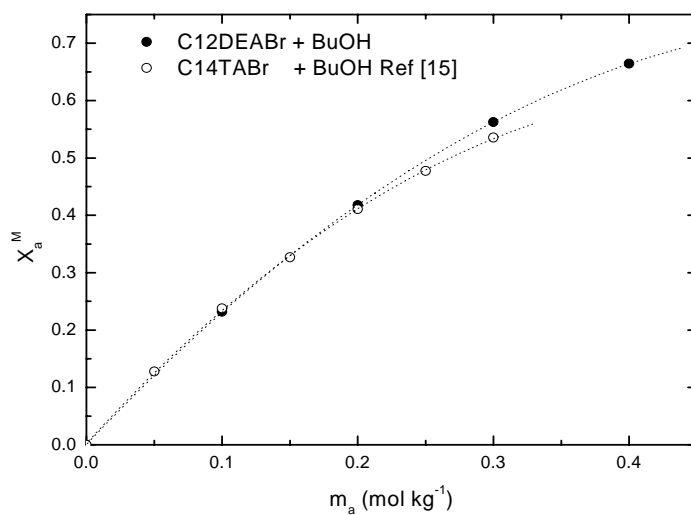


Figura 9.20 fracción molar de alcohol en la micela frente a la molalidad del sistema

Para conocer la estabilidad de nuestro sistema cuando el alcohol se solubiliza dentro de la micela, calculamos la energía Estandar de Gibbs de solubilización, ΔG_s^0 mediante la expresión

$$\Delta G_s^0 = -RT \ln \frac{x_a^M}{x_a} \quad (7)$$

Donde x_a es la fracción molar de alcohol en el sistema. En la figura 9.21 representamos la dependencia de ΔG_s^0 con la concentración para el C12DEABr + butanol y el bromuro de tetrametilamonio + butanol a 25°C.

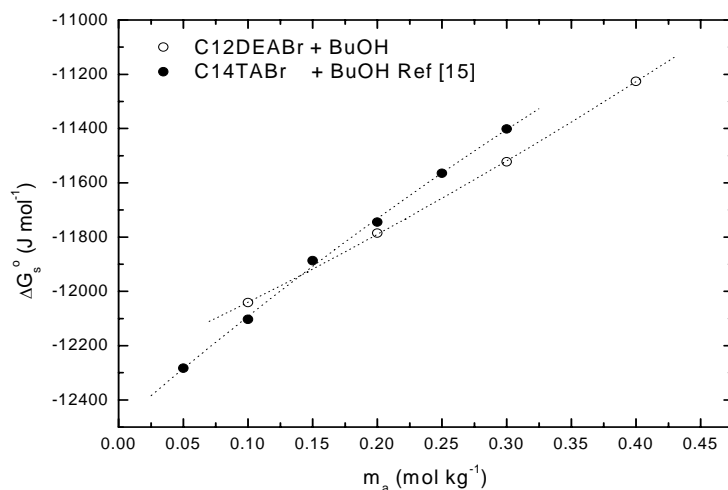


Figura 9.21 variación de la energía libre de Gibbs de solubilización para el C12DEABr + BuOH y C14TABr + BuOH frente a la molalidad a 25°C

9.2.3 Conclusiones

La capacidad del C12DEABr para solubilizar butanol sido estudiada mediante medidas de conductividad. Aplicando la teoría de Motomura, fue determinada la fracción molar de alcohol dentro de la micela y obtenida, así como la energía libre Estandar de solubilización.

El comportamiento general del sistema confirma una capacidad de solubilización parecida al C14TABr, sugiriendo que el $-\text{CH}_2-$ incluida en el grupo de cabeza otorga un comportamiento al tensioactivo similar al que está en la cadena del C14TABr. Los resultados muestran una misma fracción molar de alcohol dentro de la micela y similar grado de ionización, de lo que podemos concluir que tanto el C14TABr y el C12DEABr pueden ser usados indistintamente para disolver cantidades comparables de BuOH por debajo de 0,4m.

9.3 Nitrato de tetradeciltrimetilamonio (C14TNO₃)

9.3.1 Introducción

Estudios de conductividad realizados en nuestro laboratorio [19] para el nitrato de tetradeciltrimetilamonio (C14TNO₃) en disolución acuosa, para un rango de temperaturas de 10°C a 35°C, han mostrado que este tensioactivo posee unos valores para la cmc ligeramente inferiores a los que la literatura otorga a los análogos bromuros.

Este hallazgo sitúa al ion Nitrato inmediatamente después del ión bromuro en la serie liotrópica de iones. En esta parte de la memoria se presenta los resultados para la densidad y velocidad del sonido para un rango de temperaturas de 10°C a 35°C tomadas a intervalos de 5°C. Los datos de la densidad nos permite estimar el volumen molar aparente para el C14TNO₃, tanto en la fase acuosa como micelar.

Las medidas conjuntas de densidad y velocidad de sonido, permitirán estimar los coeficientes de compresibilidad molar adiabática aparente para el tensioactivo en fase acuosa y micelar y las micelas, cuyos resultados se compararán con los datos de los bromuros de alquiltrimetilamonio según los datos reportados por la literatura.

9.3.2 Estudio del sistema mediante datos de densidad

Tanto las medidas de densidad como las velocidades del sonido fueron simultáneamente medidas mediante el equipo Antón-Paar DSA 5000, ya descrito anteriormente.

Los resultados de la densidad, ρ , para las disoluciones acuosas de esta sal están representados en la grafica 9.22, en donde se ha optado por la representación de la densidad reducida, $(\rho - \rho_0) / \rho_0$, que ofrece una mayor claridad, en donde ρ_0 es la densidad del agua, para las temperaturas de 10, 25 y 30°C.

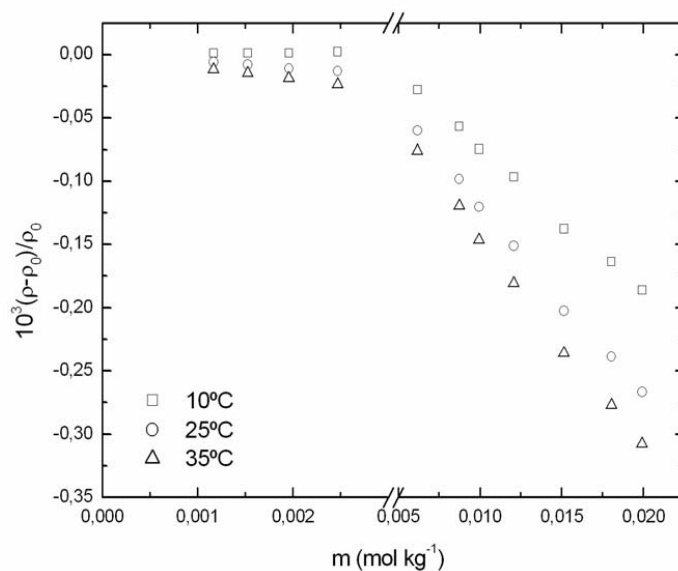


Figura 9.22 densidades reducidas para el C14TNO₃ par 10°C, 25°C y 35°C

Las isotermas mostradas en la figura 9.22 exhiben dos regiones lineales características, que una vez ajustadas a sendas rectas nos darán la cmc en el punto de corte de los segmentos lineales de cada región y temperatura. Estos valores se muestran en la tabla 9.5 y son comparados con los hallados mediante el método conductivimétrico

t (°C)	cmc ^a (mmol . Kg ⁻¹)	cmc ^b (mmol . Kg ⁻¹)
10	3,31	3,41
15	3,15	3,35
20	3,12	3,35
25	3,09	3,30
30	3,12	3,45
35	3,20	3,57

Tabla 9.5 valores de la cmc del C14TNO₃ derivados de los datos de densidad (a) y conductividad (b).

En la región premicelar las pendientes decrecen con el incremento de la temperatura y llegan a ser negativas a temperaturas por encima de 15°C. Este hecho ha

sido ya observado en el caso de los cloruros de alquiltrimetilbencilamonio de cadena larga [20,21]. Las pendientes de los bromuros de alquiltrimetilamonio [13] y alquildimetilbencilamonio [22] siempre fueron halladas positivas. Esto parece indicar que la inversión del signo de la pendiente de la densidad con la molalidad que ocurre a algunas temperaturas es característico de los sistemas con contraiones de bajo peso molecular y comparativamente alto volumen molar, tales como los cloruros y los nitratos.

En la región micelar, las pendientes son siempre menores que en las zonas premicelares, lo que indica un desequilibrio positivo en el volumen molar aparente en el proceso de micelización. Tal comportamiento ha sido también hallado para varios tensioactivos catiónicos y aniónicos, tales como los bromuros de nonil y deciltrimetilamonio [23] y bromuros y cloruros de alquildimetilbencilamonio [20,21,24], dodecilsulfato de sodio [25] y decanoato de sodio [26].

Recordando las ecuaciones (A1.29) y (A1.30):

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = [M_s - v_{\phi_s}^{mon} \rho_0] m \quad m < m_{cmc} \quad (A1.29)$$

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = -\rho_0 (v_{\phi_s}^{mon} - v_{\phi_s}^{mic}) m_{cmc} + (M_s - \rho_0 v_{\phi_s}^{mic}) m \quad m > m_{cmc} \quad (A1.30)$$

que ya han sido utilizadas, tanto en el capítulo 5 de la presente memoria como en este mismo y que predicen un comportamiento lineal de la densidad frente a la molalidad, tanto en la región pre como en la postmicelar, tal como muestra la figura 9.22.

Asimismo, aplicando estas ecuaciones podemos calcular los volúmenes molares aparentes del C14TNO₃ en fase acuosa y micelar, en el caso de la fase acuosa puede calcularse tanto por la ecuación (A1.29) como por la (A1.30) y en el caso micelar sólo por la (A1.30). Los resultados se recogen en la tabla 9.6

Temperatura (°C)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (A1.29) (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mon}$ (A1.30) (cm ³ mol ⁻¹)	$v_{\phi_s}^{mic}$ (cm ³ mol ⁻¹)	Δv_{ϕ_s} (cm ³ mol ⁻¹)
10	317,9	318,3	329,9	12,0
15	319,4	320,1	331,6	12,2
20	322,1	323,0	333,0	10,9
25	325,0	325,8	334,4	9,4
30	327,6	328,5	335,8	8,2
35	330,0	330,7	337,3	7,3

Tabla 9.6 volúmenes molares aparentes del C14TN0₃ en fase acuosa derivados de los datos de la densidad por debajo de la cmc, V_{mon}^a y V_{mon}^b y en la forma micelar, V_{mic}

Los valores para los volúmenes molares aparentes según la ecuación (A1.29) y los de (A1.30) concuerdan satisfactoriamente, aunque los valores para $v_{\phi_s}^{mon}$ (A1.30) son sistemáticamente más altos. Las diferencias son, sin embargo, exiguas y pueden ser consideradas como una estimación de la incertidumbre experimental y principalmente de la precisión del modelo adoptado. Para propósitos de comparación con otros tensioactivos tomaremos los resultados de la ecuación (A1.29).

Hasta donde hemos podido confirmar, no existe literatura disponible sobre datos de densidad de tensioactivos catiónicos en la forma de sales de nitrato. El valor de 325,0 cm³ mol⁻¹ para el volumen del C14TN0₃ en fase acuosa a 25°C, parece estar en buen acuerdo con los datos del volumen de C14TBr en fase acuosa publicados por Corkill et al [27], por Kudryashov et al [28] y los de los homólogos de docecilo publicados por De Lisi et al [4], si se tienen en cuenta las contribuciones volumétricas de los aniones bromuro y nitrato; que son de 30,1 y 34,4 cm³, respectivamente, y además si consideramos la contribución de 15,9 cm³.mol⁻¹ para cada grupo metileno [29]. Entonces los resultados para el volumen del catión C14T⁺ en fase acuosa nos otorga, según nuestros resultados, un valor de 290,6 cm³ mol⁻¹ y de 290,5 cm³ mol⁻¹ [28,4] y 290,1 cm³ mol⁻¹ [4], y espectralmente. Un valor algo menor, 288,4 cm³ mol⁻¹ puede obtenerse de los datos de Guveli et al [30].

Capítulo 9: Miscelánea

Observando, en la tabla 9.6, los datos de la columna correspondiente a los volúmenes micelares, estos son claramente superiores a los del tensioactivo en fase acuosa. A 25°C el incremento de volumen en la micelización, ΔV_m de $9,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Este valor es comparable con el de $7,7 \pm 0,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ publicado por Kudryashov et al [28] para el C14TBr y con el $10,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ encontrado por González-Pérez et al [21] para el cloruro de tradecildimetilbencilamonio. Pero es claramente más bajo si se compara con el valor $19,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ publicado por Zielinsky et al [31] para el C14TBr.

Extrapolando de los datos de De Lisi correspondientes a las cadenas C9, C10 y C12 para los bromuros de alquiltrimetilamonio, que son: 4,48, 5,07 y $6,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente, obtendríamos un valor de ΔV_m , para el homólogo C14 de $8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Los valores de ΔV_m así obtenidos reflejan principalmente una desolvatación de la cadena alquil en el proceso de micelización. La influencia de la estructura del grupo de cabeza y el tipo de contraión parecen tener menos importancia en el proceso.

En la figura 9.23 se representan los coeficiente de dilatación térmica aparente del tensioactivo, $\alpha \text{ (K}^{-1}\text{)}$, tanto en fase acuosa como micelar. Los coeficientes para los monómeros en fase acuosa son mayores que los de las micelas en un factor de dos. Comparando estos datos con los correspondientes al C14TBr, publicados por Zielinsky et al [31], muestran que la sustitución del anión bromuro por el anión nitrato hace disminuir el citado coeficiente en un 15 % aproximadamente.

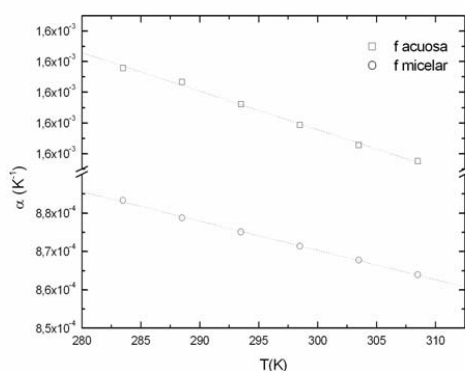


Figura 9.23 coeficientes de dilatación térmica aparente para las micela y monómeros del C14TNO₃

9.3.3 Estudio del sistema mediante datos de velocidad del sonido

Los resultados de la velocidad del sonido, u , son presentados en la Figura 9.24 en la forma $\frac{(u - u_0)}{u_0}$ frente a la molalidad a diferentes temperaturas.

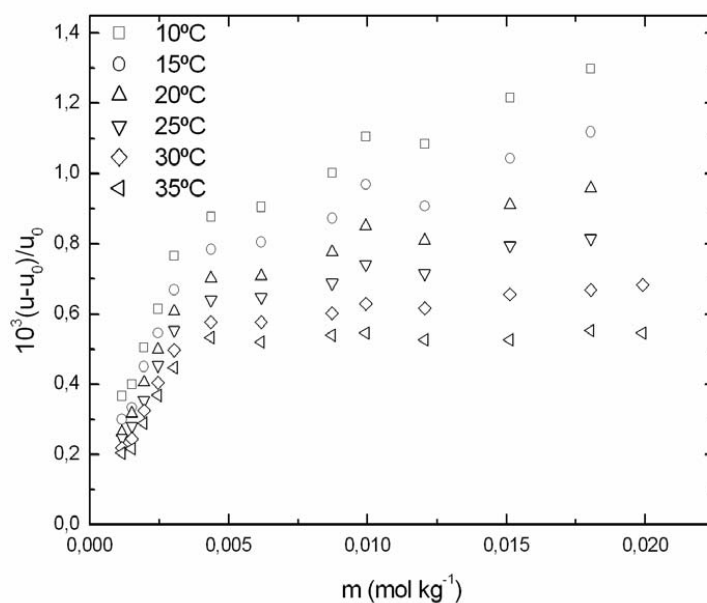


Fig 9.24 velocidad del sonido reducida del C14TNO₃ como función de la molalidad a diferentes temperaturas.

Como en el caso de los datos de densidad, se observan las regiones pre y post micelar en todo el rango de temperaturas estudiadas. Las pendientes, positivas en ambas regiones en todo el intervalo de temperaturas analizado, descienden con la temperatura debido a la disminución de la compresibilidad adiabática. Tal comportamiento fue ya observado por Zielinsky et al [31] para los homólogos de los bromuros de alquiltrimetilamonio y por Vikingstad et al [26] para el decanoato de sodio.

De acuerdo con la ecuación de Laplace, $u = \frac{1}{(\kappa_S \rho)^{\frac{1}{2}}}$, donde κ_S es el coeficiente de compresibilidad molar adiabático o isoentrópico aparente. Teniendo en cuenta las ecuaciones (A2.7d) y (A2.7g)

$$\frac{\kappa_S - \kappa_{S_0}}{\rho_0} 1000 = \left[v_{\phi_s}^{mon} (\kappa_{S_{\phi_s}}^{mon} - \kappa_{S_0}) \right] m \quad m < cmc \quad (A2.7d)$$

$$\frac{\kappa_S - \kappa_{S_0}}{\rho_0} 1000 = \left[(\kappa_{S_{\phi_s}}^{mon} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_s}^{mon} - (\kappa_{S_{\phi_s}}^{mic} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_s}^{mic} \right] m_{cmc} + (\kappa_{S_{\phi_s}}^{mic} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_s}^{mic} m \quad m > cmc \quad (A2.7g)$$

donde u_0 es la velocidad del sonido en el agua y κ_i y κ_0 son las compresibilidades isoentrópicas del componente i y del disolvente respectivamente, en nuestro caso agua.

De las pendientes de las gráficas por encima y debajo de la cmc y de los resultados de los volúmenes molares aparentes de la tabla 9.7 se pueden obtener las compresibilidades isoentrópicas de los monómeros libres y de las micelas. Los resultados se muestran en la figura 9.25.

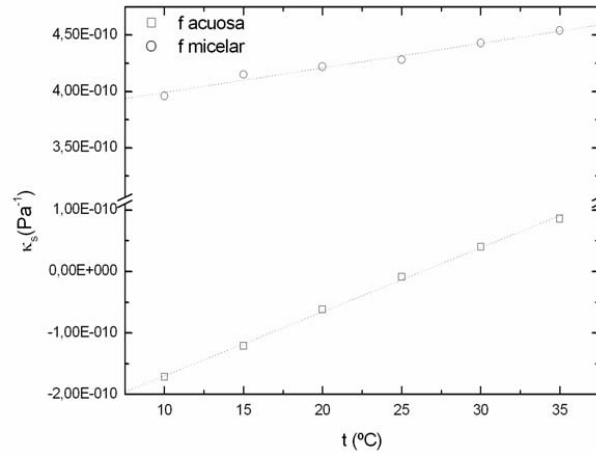


Figura 9.25 coeficiente de compresibilidad isoentrópica del C14TNO₃ en fase acuosa y micelar frente a temperatura

Capítulo 9: Miscelánea

Tanto en la parte que representa el tensiactivo en fase acuosa como en la micelar los coeficientes de compresibilidad molar isentrópicas aparentes aumentan con la temperatura. Para el rango premicelar esta magnitud cambia de valores negativos a positivos, ese cambio se produce sobre los 26°C, lo que indica que a esa temperatura no existe interacciones entre el soluto y el disolvente, por lo que desde el punto de vista de la compresibilidad, la disolución se comporta como un disolvente puro.

Una situación similar puede ser observada en el caso de los homólogos del bromuro de alquiltrimetilamonio, donde la temperatura a la que la compresibilidad cambia de signo aumenta con la longitud de la cadena y alcanza un valor de 42°C para el C14TBr [31]. La diferencia es apreciable y probablemente se deba a la diferencia entre los valores de los coeficientes molar aparente de compresibilidad isentrópica de los aniones bromuro y nitrato.

En la región micelar la compresibilidad isentrópica es siempre positiva y se incrementa con la temperatura a un ritmo de $2,1 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}\text{K}^{-1}$, que es comparable a $2,5 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}\text{K}^{-1}$ que puede obtenerse a partir de los datos [13] para el C14TABr.

El valor del coeficiente de compresibilidad molar isentrópica aparente para las micelas de C14TNO₃ es $4,30 \cdot 10^{-10} \text{ P}^{-1}$ y es comparable con el valor de $4,18 \cdot 10^{-10}$ [13,28] publicado para C14TBr.

9.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Zana, J. Coll. Inter. Sci., 78 (1980) 330
- [2] L. Peña, E. Junquera, E. Aicart, J. Sol. Chem., 24 (1995) 1075
- [3] E. Junquera, L. Peña, E. Aicart, Langmuir, 13 (1997) 219
- [4] R. De Lisi, E. Fiesicaro, S. Milioto, J. Sol. Chem., 17 (1988) 1015
- [5] E. Junquera, L. Peña, E. Aicart, Langmuir, 11 (1995) 4685
- [6] E. D. Goddard and G. C. Benson, Can. J. Sol. Chem., 35 (1957) 986
- [7] R. Zielinsky, S. Ikeda, H. Nomura, S. Kato, J. Coll. Int. Sci., 129 (1989) 1015
- [8] L. J. Chen, S. Y. Lin, C. C. Huang, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 4350
- [9] Y. Moroi, Micelles: Theoretical and applied aspects, Plenum Press, New York 1992
- [10] T. Meherian, A. de Keizer, A. Korteweg, Lyklema, Colloid and Surfaces A, 71 (1993) 255
- [11] N. Muller, Langmuir, 9 (1993) 96
- [12] G. Sugihara, M. Hisatomi, J. Coll. Int. Sci., 219 (1999) 31
- [13] R. Zielinsky, S. Ikeda, H. Nomura, S. Kato, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 84 (1988) 151
- [14] A. Castedo, J. L. Del Castillo, M. J. Suárez-Fillo, J. R. Rodríguez, J. Coll. Int. Sci. 196 (1997) 148.
- [16] J. L. Del Castillo, M. J. Suárez-Fillo, A. Castedo, T. Svitova, J. R. Rodríguez, J. Phys. Chem. B, 101 (15) (1997) 2782
- [17] D. Atwood, V. Mosquera, J. Rodríguez, M. García, M. J. Suárez, Colloid Polym. Sci. 272 (1994) 584
- [18] A. González-Pérez, J. J. Galán, J. R. Rodríguez, J. Therm. Anal. Cal. 72 (2003) 465
- [19] A. González-Pérez, J. Czapkiewicz, J. L. Del Castillo, J. R. Rodríguez, Colloid Polym. Sci.
- [20] J. L. Del Castillo, J. Czapkiewicz, A. González-Pérez, J. R. Rodríguez, Colloid Surf. A 166 (2000) 161
- [21] A. González-Pérez, J. Czapkiewicz, J. L. Del Castillo, J. R. Rodríguez, Colloid Surf. A 193 (2001) 129
- [22] J. R. Rodríguez, A. González-Pérez, J. L. Del Castillo, J. Czapkiewicz, J. Coll. Int. Sci. 250 (2002) 438.
- [23] R. De Lisi, C. Ostiguy, G. Perron, J. E. Desnoyers, J. Coll. Int. Sci. 71 (1979) 147

Capítulo 9: Miscelánea

- [24] A. González-Pérez, J. L. Del Castillo, J. Czapkiewicz, J. R. Rodríguez, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 1720
- [25] K. Shinoda, H. Hutchinson, J. Phys. Chem., 66 (1962) 577
- [26] E. Vikingsstad, A. Skauge, H. Hoiland, J. Coll. Int. Sci. 72 (1979) 80
- [27] J. M. Corkill, J. F. Goodman, T. Walker, Trans Faraday Soc. 63 (1967) 768
- [28] E Kudryashov, T. Kapustina, S. Morrissey, K. Dowson, J. Coll. Int. Sci. 203 (1998) 59
- [29] L. Lepori, P. Gianni, J. Sol. Chem., 29 (1988) 1015
- [30] D. E. Guveli, J. B. Kayes, S. S. Davies, J. Coll. Int. Sci. 82 (1981) 82
- [31] R. Zielinsky, S. Ikeda, H. Nomura, S. Kato, J. Coll. Int. Sci., 119 (1987) 398

Capítulo 9: Miscelánea

CONCLUSIONES

1.- Mediante diferentes técnicas experimentales se han determinado las cmc's y los grados de ionización de las micelas a que dan lugar las sales de cloro, bromo y tiocianato de alquilpiridinio en disolución acuosa. Los resultados muestran que estas concentraciones micelares críticas obedecen la ley de Stauff-Klevens, que establece que el logaritmo de la cmc decrece linealmente con la longitud de la cadena alquil, hecho que es común en la mayoría de los tensioactivos. Esta ley permite predecir el valor de la cmc de cualquier longitud de cadena alquil de una serie de homólogos. La tasa de decrecimiento del logaritmo de la cmc en los tensioactivos estudiados es la misma para cloruros que para bromuros, lo que pone de manifiesto que la disminución de la cmc por grupo metileno no es sensible al contraión.

2.- Se ha encontrado que la dependencia de la cmc con la temperatura tiene forma parabólica, con un mínimo a temperaturas próximas a la ambiente. La temperatura de este mínimo parece decrecer linealmente con la longitud de la cadena alquil. Este comportamiento, encontrado anteriormente para los haluros de alquiltrimetilamonio y alquildimetilbencilamonio, pone de manifiesto una disminución de la temperatura en el mínimo con la hidrofobicidad del tensioactivo.

3.- Mediante medidas de conductividad se ha encontrado que el grado de ionización micelar aumenta linealmente con la temperatura y con la longitud de la cadena alquilo, hecho característico en los tensioactivos iónicos, por lo que el grupo piridinio de la cabeza no modifica esta tendencia general. Además, este grado de ionización decrece con el número liotrópico del contraión según la secuencia establecida por Hoffmeister.

4.- Se ha encontrado que la tasa de cambio de la densidad frente a la molalidad en la región micelar disminuye conforme aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada, y resulta ser más acentuada en las sales de bromo que en las de cloro. La sustitución del ion Br^- por el Cl^- produce un cambio drástico en el comportamiento de la densidad frente a concentración en la región micelar. Mientras que para las sales de bromo, la densidad crece linealmente con la concentración, las de bromo presentan decrecimiento

Conclusiones

lineal. En la literatura se pone de manifiesto que este fenómeno no es exclusivo de los cloruros y bromuros de alquilpiridinio.

5.- A partir de las medidas de densidad se han determinado los volúmenes molares aparentes de los tensioactivos, tanto en su fase acuosa como en la micelar. Utilizando diferentes métodos analíticos semiempíricos se observa buena concordancia entre los resultados obtenidos con independencia del procedimiento empleado.

6.- Los volúmenes molares aparentes de los tensioactivos, tanto en la fase acuosa como en la micelar aumentan con la temperatura. Su diferencia, esto es, el incremento de volumen asociado al proceso de micelización manifiesta un comportamiento inverso, mostrando un decrecimiento lineal con la temperatura. Los volúmenes molares aparentes de las sales de cloro estudiados aumentan más abruptamente que los correspondientes a las de bromo.

7.- Mediante las medidas de velocidad ultrasónica y la utilización de la ecuación de Laplace se han calculado los coeficientes de compresibilidad adiabáticos molares aparentes para los bromuros y cloruros de los tensioactivos de alquilpiridinio referenciados en la presente memoria. Dichos coeficientes experimentan un crecimiento lineal con la temperatura, tanto en la fase acuosa como en la micelar. En el caso de la fase acuosa el coeficiente de compresibilidad molar adiabático aparente frente a la temperatura experimenta un cambio de signo, de negativo a positivo con el aumento de la temperatura, algo ya conocido para los bromuros de alquiltrimetilamonio. La temperatura a la que se produce el cambio, T_c , se incrementa con la longitud de la cadena alquil, siendo su valor inferior en caso del ion Br^- que en el del Cl^- .

8.- Aplicando el modelo de acción de masas se ha determinado la variación de la energía libre de Gibbs de micelización. Independientemente de la longitud de la cadena hidrofóbica, ésta muestra un decrecimiento a medida que aumenta el número liotrópico del contraión de acuerdo con la serie de Hoffmeister. Además, se observa un decrecimiento lineal de ΔG_m^0 con el número de grupos metileno de la cadena hidrocarbonada, siendo la pendiente de este decrecimiento prácticamente común a cloruros y a bromuros, lo que indica que la energía de transferencia de una molécula de tensioactivo del medio acuoso a la micela, por grupo metileno de la cadena, no depende

Conclusiones

apreciablemente del contraión. La aplicación de las relaciones que ligan los potenciales termodinámicos ha permitido obtener las entalpías y entropías de micelización.

9.- Del análisis de la dependencia de la entalpía frente a la entropía de micelización a diferentes temperaturas se obtiene para cada tensioactivo una dependencia lineal en la forma $\Delta H_m^0 = \Delta H_m^* + T_c \Delta S_m^0$, hecho conocido como compensación entalpía-entropía, observado en la práctica totalidad de moléculas con carácter anfifílico. Se han determinado los valores de T_c y ΔH_m^* para el conjunto de los tensioactivos estudiados. El valor de la temperatura de compensación manifiesta poca variación con la longitud de la cadena y el contraión. Sin embargo, en el caso del bromuro de hexadecilpiridinio, la temperatura de compensación se aleja un poco de la de sus homólogos, asemejándose más al valor que toma para el tiocianato de dodecilpiridinio. El hecho de que T_c sea prácticamente independiente de la longitud de la cadena está de acuerdo con las referencias bibliográficas. En cuanto a ΔH_m^* , se observa un decrecimiento proporcional a la hidrofobicidad del tensioactivo.

10.- Se ha estudiado la influencia de la adición de butanol, pentanol y hexanol en el cloruro dodecilpiridinio, encontrando que la cmc disminuye con la concentración de alcohol, presentando además una dependencia con la temperatura de tipo parabólico. El mínimo de esa curva no depende apreciablemente del alcohol utilizado. El grado de ionización aumenta conforme crece la concentración de alcohol en la disolución. Además, este grado de ionización aumenta con la temperatura a todas las concentraciones de alcohol de un modo sensiblemente lineal. Este hecho se origina en el aumento de la agitación térmica que da lugar a un crecimiento en promedio del área por cabeza polar del tensioactivo.

12.- Se ha obtenido la concentración de alcohol en la micela utilizando el procedimiento de Motomura. La proporción de alcohol/tensioactivo en las micelas aumenta con la longitud de la cadena del alcohol. No se ha encontrado ninguna dependencia con la temperatura para los casos de los tensioactivos estudiados.

Conclusiones

13.- Aparte de los estudios de las sales de alquilpiridinio, también se ha realizado un estudio del bromuro de dodecildimetiltilamonio en disolución acuosa y en presencia de butanol utilizando medidas de conductividad, densidad y velocidad del sonido.

Mediante la primera se han obtenidos datos, tanto para la cmc como para el grado de ionización, concordes con los hallados por otros autores. El mínimo de la cmc frente a la temperatura es próximo al del dodecilsulfato de sodio. Al añadir butanol se observa una disminución de la cmc. Asimismo, la capacidad de solubilización de este tensioactivo frente al butanol es parecida a la del bromuro del tetradeciltrimetilamonio para concentraciones de alcohol por debajo de 0,4 m. A partir de la entalpía de micelización, se ha estimado la capacidad calorífica del bromuro de dodecildimetiltilamonio en la micelización. Los resultados de esta magnitud indican ser más ajustados a las medidas calorimétricas experimentales si en su estimación no se tiene en cuenta el grado de ionización. Se ha estudiado el proceso de compensación entalpía-entropía, encontrando una temperatura de cambio, T_c , similar a la publicada para los homólogos del bromuro de alquiltrimetilamonio.

Mediante el estudio de la densidad y de los volúmenes molares aparentes tanto en la zona pre- como en la postmicelar, se han obtenido los volúmenes molares aparentes del tensioactivo tanto en la fase micelar como en la acuosa, y por tanto su variación con la micelización. Los valores hallados para esta magnitud se revelan muy similares con independencia del método aplicado. Los volúmenes molares aparentes del tensioactivo, tanto en su fase acuosa como micelar, aumentan con la temperatura, mientras que su variación con la micelización decrece con ella.

Mediante medidas de velocidad ultrasónica se han calculado los coeficientes de compresibilidad molar adiabática aparentes. Estos coeficientes experimentan un crecimiento lineal con la temperatura, tanto en la fase acuosa como en la micelar. En el caso de la fase acuosa el coeficiente de compresibilidad molar adiabática aparente frente a la temperatura experimenta un cambio de signo, de negativo a positivo con el aumento de la temperatura, tal y como ya se expuso en la conclusión número siete de la presente memoria.

14.- Se han calculado la cmc's a varias temperaturas para el nitrato de tetradeciltrimetilamonio, obteniéndose valores ligeramente inferiores a los que la literatura otorga a los bromuros de alquiltrimetilamonio. Los resultados obtenidos

Conclusiones

mediante la densimetría son similares a los hallados por conductivimetría, referenciados en la literatura.

Se han determinado los volúmenes molares aparentes del nitrato de tetradeciltrimetilamonio, tanto en la fase acuosa como en la micelar. Los volúmenes molares aparentes del tensioactivo, tanto en su fase acuosa como micelar, aumentan con la temperatura, mientras que el incremento de volumen molar aparente asociado a la micelización decrece con ella. Los valores de ΔV_m así obtenidos reflejan principalmente una desolvatación de la cadena alquil en el proceso de micelización. La influencia de la estructura del grupo de cabeza y el tipo de contraión parecen no tener demasiada importancia en el proceso de desolvatación.

Se han calculado los coeficientes de compresibilidad molar adiabática aparente para el nitrato de tetradeciltrimetilamonio, tanto en la fase acuosa como en la micelar. La sustitución del ion bromo por el nitrato produce un descenso brusco de la temperatura a la cual el coeficiente de compresibilidad molar adiabática aparente en la fase acuosa cambia de signo. En la fase micelar el coeficiente de compresibilidad molar adiabática aparente es siempre positivo frente a la temperatura, con un ritmo de incremento similar al del bromuro de tetradeciltrimetilamonio.

— |

| —

— |

| —

APÉNDICE 1

A1.1 VOLUMEN MOLAR APARENTE EN SISTEMAS BINARIOS

La termodinámica recurre a la estratagema de adjudicar al soluto toda la variación de volumen ocurrido en la mezcla. Esto es, define el volumen molar aparente v_ϕ del soluto como aquel que satisface

$$V = n_1 v_1^0 + n_2 v_\phi \quad (\text{A1.1})$$

enseguida despejamos

$$v_\phi = \frac{V}{n_2} - \frac{n_1 v_1^0}{n_2} \quad (\text{A1.2})$$

Puesto que V es el volumen total ocupado por la mezcla,

$$V = \frac{m_1 + m_2}{\rho} \quad (\text{A1.3})$$

y puesto que

$$n_1 v_1^0 = V_1^0 = \frac{m_1}{\rho_1^0} \quad (\text{A1.4})$$

sustituyendo,

$$v_\phi = \frac{m_1}{\rho n_2} + \frac{m_2}{\rho n_2} - \frac{m_1}{\rho_1^0 n_2} = \frac{M_2}{\rho} + \frac{m_1}{n_2} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1^0} \right) \quad (\text{A1.5})$$

Siendo el cociente $\frac{m_1}{n_2}$ el inverso de la molalidad, si m_1 viene expresada en Kg.

Apéndice 1

$$v_\phi = \frac{M_2}{\rho} + \frac{1}{m\rho\rho_1^0}(\rho_1^0 - \rho) \quad (\text{A1.6})$$

con frecuencia observaremos un factor 10^3 en lugar del 1 en el segundo miembro de la anterior ecuación, para licitarnos a pesar y expresar masas moleculares en gramos.

A1.2 EXPRESIONES QUE RELACIONAN LA DENSIDAD Y CONCENTRACIÓN EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Sea una disolución con un disolvente (índice 0), y s diferentes solutos ($i=1, 2, \dots, s$). Podemos expresar el volumen total de disolución como

$$V = n_0 v_0^0 + \sum_1^s n_i v_{\phi_i} = n_0 v_0^0 + \left(\sum_1^s n_i \right) \bar{v}_\phi \quad (\text{A1.7})$$

donde hemos definido un nuevo concepto, el volumen molar aparente medio \bar{v}_ϕ de los solutos como

$$\bar{v}_\phi = \frac{\sum_1^s n_i v_{\phi_i}}{\sum_1^s n_i}. \quad (\text{A1.8})$$

Podemos definir molalidades y concentraciones medias de esta disolución multicomponente como

$$\bar{m} = \frac{\sum_1^s n_i}{m_0} \quad \bar{c} = \frac{\sum_1^s n_i}{V} \quad (\text{A1.9})$$

donde obviamente m_0 y V son la masa del disolvente puro y el volumen de la disolución respectivamente.

Expresando el volumen como cociente entre masa y densidad,

$$V = \frac{m_0 + \sum_1^s n_i M_i}{\rho} \quad (\text{A1.10})$$

Apéndice 1

podemos relacionar las concentraciones molares y molales medias en la forma

$$\bar{c} = \frac{\sum_1^s n_i}{m_0 + \sum_1^s n_i M_i} \rho = \frac{\rho}{\frac{m_0}{\sum_1^s n_i} + \frac{\sum_1^s n_i M_i}{\sum_1^s n_i}} = \frac{\rho}{\bar{M} + \frac{1}{\bar{m}}} \quad (\text{A1.11})$$

en donde hemos puesto

$$\bar{M} = \frac{\sum_1^s n_i M_i}{\sum_1^s n_i} \quad (\text{A1.12})$$

la masa molecular media de los solutos. La relación concentración molar – molalidad, es formalmente idéntica a la ya vista para el caso de un único soluto. Sólo tenemos que expresar la masa molecular como su valor medio. Recordando que, para un sistema binario el volumen molar aparente de un soluto de masa molecular M , en términos de la densidad viene dado por la ecuación (A1.6)

aplicándolo a nuestro soluto múltiple y expresamos m en función de c resulta

$$\bar{v}_\phi = \frac{\bar{M}}{\rho} + \left(\frac{\rho}{\bar{c}} - \bar{M} \right) \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) = \frac{1}{\bar{c}} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) + \frac{\bar{M}}{\rho_0} \quad (\text{A1.13})$$

Operando, tenemos que

$$\rho - \rho_0 = (\bar{M} - \bar{v}_\phi \rho_0) \bar{c}, \quad (\text{A1.14})$$

y sustituyendo los valores medios de masa molecular, volumen molar aparente y concentración, Ecs. (A1.11), (A1.12) y (A1.6)

$$\rho - \rho_0 = \left(\frac{\sum_1^s n_i M_i}{\sum_1^s n_i} - \frac{\sum_1^s n_i \bar{v}_{\phi_i}}{\sum_1^s n_i} \rho_0 \right) \frac{\sum_1^s n_i}{V} \quad (\text{A1.15})$$

esto es,

Apéndice 1

$$\rho - \rho_0 = \sum_1^s (M_i - v_{\phi_i} \rho_0) c_i \quad (\text{A1.16})$$

la relación densidad – molaridad, es una relación sencilla e intuitiva. Veamos ahora de expresarla en términos de la molalidad. Sustituyendo c_i en función de m_i :

$$\rho - \rho_0 = \sum_1^s \left(M_i - v_{\phi_i} \rho_0 \right) \frac{\rho}{\frac{1}{m_i} + M_i} \quad (\text{A1.16})$$

y despejando la densidad,

$$\rho \left(1 - \sum_1^s \left(M_i - v_{\phi_i} \rho_0 \right) \frac{\rho}{\frac{1}{m_i} + M_i} \right) = \rho_0 \quad (\text{A1.17})$$

de donde

$$\rho - \rho_0 = \rho_0 \left(\frac{1}{1 - \sum_1^s \frac{M_i - v_{\phi_i} \rho_0}{\frac{1}{m_i} + M_i}} - 1 \right) = \rho_0 \left(\frac{\sum_1^s \frac{M_i - v_{\phi_i} \rho_0}{\frac{1}{m_i} + M_i}}{1 - \sum_1^s \frac{M_i - v_{\phi_i} \rho_0}{\frac{1}{m_i} + M_i}} \right) \quad (\text{A1.18})$$

La dependencia de ρ con las molalidades m_i queda oculta en lo farragoso de la expresión. Cualquier intento de obtener una expresión exacta análoga “sencilla” en términos de la concentración molal, aboca al fracaso. La sustitución de c en términos de m complica la expresión final. Existe, no obstante, una versión aproximada para disoluciones diluidas,

$$c \approx \rho m \approx \rho_0 m . \quad (\text{A1.19})$$

Apéndice 1

La aproximación de la igualdad entre la densidad de la disolución ρ y la del disolvente ρ_0 es ahora novedosa, pero necesaria para un resultado analítico simple. En este caso,

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \sum_1^s (M_i - \nu_{\phi_i} \rho_0) m_i \quad (\text{A1.20})$$

Se pretende con esta forma de hacer (aparentemente frustrante) es dejar manifiesta las principales dependencias de la densidad con la molalidad.

A.1.2.1 Aplicación a sistemas micelares

En el caso de disoluciones de tensioactivos, la aplicación de la anterior ecuación (A1.20) puede aplicarse antes de la *cmc*, en donde existen monómeros y contraiones, y puede aplicarse después de la *cmc*, en donde por añadidura hay micelas.

Cuando Zielinski aplica estas expresiones a sistemas micelares, considera que tal disolución es un sistema binario: disolvente y el resto, tanto antes como después de la *cmc*. En nuestro caso, siguiendo el modelo de disolución micelar standard, consideraremos que antes de la *cmc* tenemos monómeros y contraiones a concentración igual a la del tensioactivo original. Y después de la *cmc*, monómeros y contraiones a concentración igual a la *cmc*, micelas a concentración $c - c_{cmc}$, y otros cuantos contraiones no ligados al correspondiente monómero de la micela, cuya cantidad vendrá determinada por el grado de ionización micelar, β .

Habrà que tener en cuenta las concentraciones de cada uno de estos elementos según las circunstancias. Conviene subrayar en este punto, que al hablar de concentración de micelas, podemos decir bien de la concentración de tensioactivo en fase micelar, $c - c_{cmc}$, bien de la concentración propiamente de micelas, $(c - c_{cmc})/N_{ag}$.

Así por ejemplo, para un tensioactivo 1:1, antes de la *cmc*, llamando M_m y M_c a las masa moleculares del monómero y contraión respectivamente (la suma de ambas sería simplemente la masa molecular el tensioactivo M_s), en términos de la molaridad,

Apéndice 1

$$\rho - \rho_0 = (M_m - v_{\phi_m} \rho_0) c + (M_c - v_{\phi_c} \rho_0) c = [M_m + M_c - (v_{\phi_m} + v_{\phi_c}) \rho_0] c \quad c < c_{cmc} \quad (A1.21)$$

Si llamamos M_{mic} a la masa molecular de la micela y N_{ag} su número de agregación, a concentraciones por encima de la cmc tendremos a) iones m y contraiones c a concentraciones iguales a la cmc . Y luego tendremos micelas a concentración $(c - c_{cmc}) / N_{ag}$ que dejan sueltos adicionalmente un cierto número de contraiones. Si p es el número de contraiones adheridos a la micela, $\beta = (N_{ag} - p) / N_{ag}$ será la fracción de contraiones que cada micela deja libre; esto es, cada micela deja sueltos βN_{ag} contraiones adicionales. Así, para concentraciones superiores a la cmc ,

$$\rho - \rho_0 = (M_m - v_{\phi_m} \rho_0) c_{cmc} + (M_c - v_{\phi_c} \rho_0) [c_{cmc} + \beta(c - c_{cmc})] + (M_{mic} - v_{\phi_{mic}} \rho_0) \frac{c - c_{cmc}}{N_{ag}} \quad (A1.22)$$

en donde $v_{\phi_{mic}}$ es el volumen molar aparente de la micela y M_{mic} su masa molecular. Teniendo en cuenta que

$$M_m + M_c - \beta M_c - M_{mic} / N_{ag} = 0 \quad (A1.23)$$

$$\rho - \rho_0 = -\rho_0 \left[v_{\phi_m} + (1 - \beta) v_{\phi_c} - \frac{v_{\phi_{mic}}}{N_{ag}} \right] c_{cmc} + \left[M_m + M_c - \rho_0 \left(\beta v_{\phi_c} + \frac{v_{\phi_{mic}}}{N_{ag}} \right) \right] c \quad c > c_{cm} \quad (A1.24)$$

siempre y cuando los volúmenes molares aparentes, el número de agregación y el grado de ionización no cambien significativamente con la concentración, las ecuaciones (A1.21) y (A1.24) manifiestan un comportamiento lineal con la misma.

Poco varían estas expresiones cuando utilizamos molalidades. De acuerdo con la aproximación ya enunciada para disoluciones diluidas,

Apéndice 1

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = [M_m + M_c - (v_{\phi_m} + v_{\phi_c})\rho_0]m \quad m < m_{cmc} \quad (A1.25)$$

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = -\rho_0 \left[v_{\phi_m} + (1 - \beta)v_{\phi_c} - \frac{v_{\phi_{mic}}}{N_{ag}} \right] m_{cmc} + \left[M_m + M_c - \rho_0 \left(\beta v_{\phi_c} + \frac{v_{\phi_{mic}}}{N_{ag}} \right) \right] m \quad m > m_{cmc} \quad (A1.26)$$

que también muestran el mismo comportamiento lineal.

Podemos escribir $M_m + M_c = M_s$, la masa molecular del tensioactivo, y llamando

$$v_{\phi_m} + v_{\phi_c} = v_{\phi_s}^{mon} \quad (A1.27)$$

su volumen molar aparente cuando no está integrado en la micela. Podemos también definir el volumen (molar aparente) del tensioactivo micelizado, $v_{\phi_s}^{mic}$, como la suma de los correspondientes a los monómeros y a los contraiones que integran la micela. Esto es, si al volumen molar aparente de la micela le sumamos el de los contraiones no ligados a ella y dividimos por el número de agregación, tendremos el volumen molar aparente de tensioactivo (ión y contraión) micelizado, esto es

$$v_{\phi_s}^{mic} = \frac{v_{\phi_{mic}} + N_{ag}\beta v_{\phi_c}}{N_{ag}} \quad (A1.28)$$

Con estas incorporaciones, las anteriores ecuaciones pueden resumirse como

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = [M_s - v_{\phi_s}^{mon}\rho_0]m \quad m < m_{cmc} \quad (A1.29)$$

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = -\rho_0(v_{\phi_s}^{mon} - v_{\phi_s}^{mic})m_{cmc} + (M_s - \rho_0 v_{\phi_s}^{mic})m \quad m > m_{cmc} \quad (A1.30)$$

Apéndice 1

El volumen molar aparente del tensioactivo no micelizado, v_{ϕ_s} , puede obtenerse de los datos de densidad, tanto antes de la cmc, a partir de la pendiente, como después de la cmc, sumando la ordenada en el origen dividida por m_{cmc} , más la pendiente.

La comparación puede resultar provechosa. De la pendiente de la densidad después de la cmc puede obtenerse el volumen molar aparente de la micela, $v_{\phi_s}^{mic}$.

El primer paréntesis de Ec. (A1.30) representa la variación de volumen molar aparente del tensioactivo por causa de la micelización, lo que podemos denominar $\Delta v_{\phi_s}^{mic}$.

APENDICE 2

A2.1 Compresibilidad-concentración en sistemas multicomponentes

Existen expresiones paralelas a las anteriores para expresar la compresibilidad adiabática. Antes de ello repasemos la nomenclatura, algo confusa en este ámbito.

El coeficiente de compresibilidad adiabático κ de un sistema termodinámico, o mejor κ_s (para distinguirlo del correspondiente isotérmico) se define como

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \quad (\text{A2.1})$$

Obviamente, este coeficiente es una magnitud intensiva, de la que no tendría sentido hablar de la correspondiente magnitud molar parcial. Sin embargo, dividiendo por el número de moles n , podría expresarse como

$$\kappa_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_s \quad (\text{A2.2})$$

en donde aparece ahora el volumen molar $v = V/n$. La inspección de esta expresión sugiere la introducción de una nueva magnitud similar, pero incluyendo volúmenes molares aparentes v_ϕ . Esto es, podemos definir la magnitud

$$\kappa_{s_\phi} = -\frac{1}{v_\phi} \left(\frac{\partial v_\phi}{\partial P} \right)_s \quad (\text{A2.3})$$

Apéndice 2

que denominaremos compresibilidad adiabática molar aparente (omitimos para diferenciar el apelativo de “coeficiente”, que la termodinámica suele reservar para magnitudes más convencionales). Para un sistema multicomponente, agregaríamos a κ_{s_ϕ} el subíndice i . Conviene aquí subrayar que no hay unicidad de nombres ni símbolos para estas expresiones cuando se consultan distintos autores. Con todo, opinamos que los nombres y denominaciones aquí seguidos, presentan una coherencia mayor que la encontrada en otros lugares.

Recordando la Ec. (18) que expresa el volumen V de un sistema multicomponente en función de los correspondientes molares parciales de los solutos, podemos poner el coeficiente de compresibilidad adiabática de un sistemas de varios componentes como

$$\kappa_s = -\frac{n_0}{V} \left(\frac{\partial v_0}{\partial P} \right)_s - \sum_1^s \frac{n_i}{V} \left(\frac{\partial v_{\phi_i}}{\partial P} \right)_s \quad (\text{A2.4})$$

en donde v_0 es el volumen molar del disolvente puro y v_{ϕ_i} el molar aparente del soluto i -ésimo. Recordando las correspondientes definiciones de compresibilidades adiabáticas, la anterior igualdad puede expresarse como

$$\kappa_s = \frac{n_0 v_0}{V} \kappa_{s_0} + \sum_1^s c_i v_{\phi_i} \kappa_{s_{\phi_i}} \quad (\text{A2.5})$$

en donde κ_{s_0} es el coeficiente de compresibilidad adiabática del disolvente puro, κ_{s_i} es el del componente i , y $c_i = n_i / V$. Expresando el numerador del primer sumando del RHS de la anterior ecuación como $n_0 v_0 = V - \sum_1^s n_i v_{\phi_i}$ tenemos,

$$\kappa_s = \frac{V - \sum_1^s n_i v_{\phi_i}}{V} \kappa_{s_0} + \sum_1^s c_i v_{\phi_i} \kappa_{s_{\phi_i}} = \kappa_{s_0} - \sum_1^s c_i v_{\phi_i} \kappa_{s_0} + \sum_1^s c_i v_{\phi_i} \kappa_{s_{\phi_i}}$$

Apéndice 2

esto es,

$$\kappa_S - \kappa_{S_0} = \sum_1^s \left(\kappa_{S_{\phi_i}} - \kappa_{S_0} \right) v_{\phi_i} c_i \quad (\text{A2.6})$$

expresión general válida para sistemas multicomponentes. Si las compresibilidades molares aparentes no dependen mucho con la concentración, el coeficiente de compresibilidad del sistema es lineal con ella.

Una expresión simple equivalente a la anterior pero en términos de la molalidad no existe. La sustitución de c_i por m_i nos lleva a una expresión en la que es prácticamente imposible sugerir dependencias sencillas del coeficiente de compresibilidad con la molalidad. Pero particularizando a la aproximación de dilución infinita, $c_i \approx \rho_0 m_i$, la anterior expresión puede escribirse de manera sencilla como

$$\frac{\kappa_S - \kappa_{S_0}}{\rho_0} = \sum_1^s \left(\kappa_{S_{\phi_i}} - \kappa_{S_0} \right) v_{\phi_i} m_i \quad (\text{A2.7})$$

que con frecuencia se ve escrita incluyendo el multiplicador 10^3 en el miembro de la izquierda para pesar y escribir masas moleculares en gramos.

A2.1.1 Aplicación a sistemas micelares

De acuerdo con el modelo micelar adoptado, y siguiendo la notación habitual, antes de la *cmc*,

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_S - \kappa_{S_0}}{\rho_0} &= \left[\left(\kappa_{S_{\phi_m}} - \kappa_{S_0} \right) v_{\phi_m} + \left(\kappa_{S_{\phi_c}} - \kappa_{S_0} \right) v_{\phi_c} \right] m = \\ &= \left[\kappa_{S_{\phi_m}} v_{\phi_m} + \kappa_{S_{\phi_c}} v_{\phi_c} - \kappa_{S_0} (v_{\phi_m} + v_{\phi_c}) \right] m = \left[\left(\frac{\partial v_{\phi_m}}{\partial P} \right)_S + \left(\frac{\partial v_{\phi_c}}{\partial P} \right)_S - \kappa_{S_0} v_{\phi_s} \right] m \quad (\text{A2.7b}) \end{aligned}$$

Sustituyendo las dos derivadas por

Apéndice 2

$$\left(\frac{\partial(v_{\phi_m} + v_{\phi_c})}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial v_{\phi_s}}{\partial P} \right)_S = v_{\phi_s} \kappa_{S_{\phi_s}} \quad (\text{A2.7c})$$

Tenemos finalmente

$$\frac{\kappa_S - \kappa_{S_0}}{\rho_0} = \left[v_{\phi_s}^{mon} (\kappa_{S_{\phi_s}}^{mon} - \kappa_{S_0}) \right] m \quad m < m_{cmc} \quad (\text{A2.7d})$$

y después de la cmc ,

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_S - \kappa_{S_0}}{\rho_0} &= \left[(\kappa_{S_{\phi_m}} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_m} + (\kappa_{S_{\phi_c}} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_c} \right] m_{cmc} + \\ &\left[(\kappa_{S_{\phi_{mic}}} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_{mic}} + \beta N_{ag} (\kappa_{S_{\phi_c}} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_c} \right] \frac{m - m_{cmc}}{N_{ag}} \quad (\text{A2.7e}) \end{aligned}$$

Reagrupando en m_{cmc} y m ,

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_S - \kappa_{S_0}}{\rho_0} &= \left[(\kappa_{S_{\phi_m}} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_m} + (\kappa_{S_{\phi_c}} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_c} - \beta (\kappa_{S_{\phi_c}} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_c} - \frac{(\kappa_{S_{\phi_{mic}}} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_{mic}}}{N_{ag}} \right] m_{cmc} + \\ &+ \left[\beta (\kappa_{S_{\phi_c}} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_c} + \frac{(\kappa_{S_{\phi_{mic}}} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_{mic}}}{N_{ag}} \right] m = \\ &= \left[\kappa_{S_{\phi_m}} v_{\phi_m} + \kappa_{S_{\phi_c}} v_{\phi_c} - \kappa_{S_0} v_{\phi_s}^{mon} - \left(\beta \kappa_{S_{\phi_c}} v_{\phi_c} + \frac{\kappa_{S_{\phi_{mic}}} v_{\phi_{mic}}}{N_{ag}} \right) + \kappa_{S_0} v_{\phi_{mic}} \right] m_{cmc} + \left(\beta \kappa_{S_{\phi_c}} v_{\phi_c} + \frac{\kappa_{S_{\phi_{mic}}} v_{\phi_{mic}}}{N_{ag}} - \kappa_{S_0} v_{\phi_s}^{mic} \right) m \end{aligned} \quad (\text{A2.7f})$$

en donde hemos hecho uso de las definiciones (18b) y (19). De aquí

$$\frac{\kappa_S - \kappa_{S_0}}{\rho_0} = (\kappa_{S_{\phi_s}}^{mon} v_{\phi_s}^{mon} - \kappa_{S_0} v_{\phi_s}^{mon} - \kappa_{S_{\phi_s}}^{mic} v_{\phi_s}^{mic} + \kappa_{S_0} v_{\phi_s}^{mic}) m_{cmc} + (\kappa_{S_{\phi_s}}^{mic} - \kappa_{S_0}) v_{\phi_s}^{mic} m$$

Apéndice 2

que por último escribimos como

$$\frac{\kappa_S - \kappa_{S0}}{\rho_0} = \left[\left(\kappa_{S_{\phi_s}}^{mon} - \kappa_{S_0} \right) v_{\phi_s}^{mon} - \left(\kappa_{S_{\phi_s}}^{mic} - \kappa_{S_0} \right) v_{\phi_s}^{mic} \right] m_{cmc} + \left(\kappa_{S_{\phi_s}}^{mic} - \kappa_{S_0} \right) v_{\phi_s}^{mic} m \quad m > m_{cmc} \quad (A2.7g)$$

A2.1. 2 Compresibilidad adiabática molar aparente

Escribiendo el volumen en 1 forma habitual $V = n_1 v_1^0 + n_2 v_\phi$, y definiendo la compresibilidad adiabática molar aparente K_ϕ como

$$K_\phi = - \left(\frac{\partial v_\phi}{\partial P} \right)_S \quad (A2.8)$$

podemos poner

$$\kappa_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = - \frac{1}{V} \left[n_1 \left(\frac{\partial v_1^0}{\partial P} \right)_S + n_2 \left(\frac{\partial v_\phi}{\partial P} \right)_S \right] = - \frac{1}{V} \left[n_1 \left(\frac{\partial v_1^0}{\partial P} \right)_S - n_2 K_\phi \right] \quad (A2.9)$$

de donde

$$K_\phi = \frac{V \kappa_S}{n_2} + \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{\partial v_1^0}{\partial P} \right)_S \quad (A2.10)$$

Escribiendo el coeficiente de compresibilidad adiabática del disolvente puro como

$$\kappa_1^0 = - \frac{1}{v_1^0} \left(\frac{\partial v_1^0}{\partial P} \right)_S \quad (A2.11)$$

la compresibilidad molar aparente puede ponerse de la forma

Apéndice 2

$$K_{\phi} = \frac{V\kappa_s}{n_2} - \frac{n_1 v_1^0}{n_2} \kappa_1^0 = \frac{V\kappa}{n_2} - \frac{V - n_2 v_{\phi}}{n_2} \kappa_1^0 = \frac{V}{n_2} (\kappa_s - \kappa_1^0) + v_{\phi} \kappa_1^0 \quad (\text{A2.12})$$

y que, teniendo en cuenta la definición de concentración molar, se puede expresar como

$$K_{\phi} = \frac{1}{c} (\kappa_s - \kappa_1^0) + v_{\phi} \kappa_1^0 \quad (\text{A2.13})$$

Como es habitual, para disoluciones diluidas $c \approx \rho_0 m$, y por tanto, para ellas,

$$K_{\phi} = \kappa_1^0 v_{\phi} + \frac{\kappa_s - \kappa_1^0}{\rho_0 m} \quad (\text{A2.14})$$

Frecuentemente, veremos esta expresión con el factor 10^3 multiplicando el cociente del miembro de la derecha.

A2.2 Velocidad del sonido-concentración en sistemas multicomponentes

Como es sabido, el sonido es una onda de presión, onda longitudinal, que se propaga en medios materiales. Relativo a sólidos, los modos normales con que se propaga una perturbación de este tipo reciben el nombre de fonones. En el caso actual, veamos una expresión de la velocidad del sonido, válida para fluidos, en términos de coeficientes característicos. La ecuación que vamos a deducir recibe frecuentemente el nombre de ecuación de Laplace.

Cuando en un punto de un fluido (imaginemos un tubo de sección A) provocamos una perturbación de presión, en el tiempo dt la perturbación, que viaja con velocidad u , ha recorrido la distancia $u dt$ y cubierto el volumen $A u dt$. Por tanto, el volumen cubierto por la perturbación en la unidad de tiempo será Au , y la masa fluida involucrada por unidad de tiempo y volumen, ρAu .

Apéndice 2

Si el elemento excitador (por ejemplo un pistón móvil) se desplaza a velocidad u_0 , la cantidad de movimiento (producto de masa y velocidad) que acompaña a esta perturbación, por unidad de tiempo y volumen será $\rho A u u_0$, que podemos igualar a la fuerza (derivada temporal de la cantidad de movimiento) $A \Delta P$ necesaria para provocar esta excitación. Esta igualación permite escribir como resumen

$$\Delta P = \rho u u_0 = \rho u^2 u_0 / u \quad (\text{A2.15})$$

Podemos decir ahora que un fluido no comprimido y que ocupa un volumen V formalmente igual a $V = A u t$, por culpa de la compresión sufre en el tiempo t la variación $\Delta V = A u_0 t$. Esto es,

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{u_0}{u} \quad (\text{A2.16})$$

y por tanto,

$$\Delta P = \rho u^2 \frac{\Delta V}{V} \quad (\text{A2.17})$$

Finalmente obtenemos,

$$u = \frac{1}{(\rho \kappa_s)^{1/2}} \quad (\text{A2.18})$$

que es la anunciada ecuación de Laplace.

Sustituyendo ahora las expresiones generales ya conocidas de ρ y u en términos de la molaridad,

$$u = \frac{1}{\left\{ \left[\rho_0 + \sum_1^s (M_i - \nu_{\phi_i} \rho_0) c_i \right] \left[\kappa_{s_0} + \sum_1^s (\kappa_{\phi_i} - \kappa_{s_0}) \nu_{\phi_i} c_i \right] \right\}^{1/2}} \quad (\text{A2.19})$$

Apéndice 2

Una simple inspección visual permite ver que la dependencia “exacta” que buscamos es compleja: inversa de un polinomio en potencias de $c_i^{1/2}$. En orden a visualizar algo de esta dependencia, no hay más remedio que ir directamente al límite de dilución infinita, incluso trabajando en concentraciones molares. De nuevo, para un sistema con un único soluto, la expresión de u en términos de la concentración c tiene como forma funcional

$$y = \frac{1}{(a + bx)^n} \quad (\text{A2.20})$$

donde en nuestro caso $a = \rho_0 \kappa_{S_0}$, $b = \rho_0 (\kappa_\phi - \kappa_{S_0}) v_\phi + \kappa_{S_0} (M - v_\phi \rho_0)$, $x = c$ y $n = 1/2$. Desarrollando Ec. (32) en serie de potencias,

$$y = \frac{1}{a^n} - \frac{nb}{a^{n+1}} x + \dots \quad (\text{A2.21})$$

Sustituyendo y truncando en orden 1,

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{(\rho_0 \kappa_{S_0})^{1/2}} - \frac{\rho_0 (\kappa_\phi - \kappa_{S_0}) v_\phi + \kappa_{S_0} (M - v_\phi \rho_0)}{2(\rho_0 \kappa_{S_0})^{3/2}} c = \\ &= u_0 - \frac{u_0}{2} \left[\left(\frac{\kappa_\phi}{\kappa_{S_0}} - 1 \right) v_\phi + \frac{M}{\rho_0} - v_\phi \right] c \end{aligned} \quad (\text{A2.22})$$

esto es,

$$2 \frac{u - u_0}{u_0} = \left[\left(2 - \frac{\kappa_\phi}{\kappa_{S_0}} \right) v_\phi - \frac{M}{\rho_0} \right] c \quad (\text{A2.23})$$

que de nuevo, salvo las dependencias de la compresibilidad molar aparente con la concentración, es lineal en c .

Para un sistema multicomponente, la correspondiente ecuación será

Apéndice 2

$$2 \frac{u - u_0}{u_0} = \sum_1^s \left[\left(2 - \frac{\kappa_{S_{\phi_i}}}{\kappa_{S_0}} \right) v_{\phi_i} - \frac{M_i}{\rho_0} \right] c_i \quad (\text{A2.24})$$

y, como de costumbre, en términos de la molalidad, $c_i \approx \rho_0 m_i$,

$$2 \frac{u - u_0}{u_0} = \sum_1^s \left[\left(2 - \frac{\kappa_{S_{\phi_i}}}{\kappa_{S_0}} \right) \rho_0 v_{\phi_i} - M_i \right] m_i \quad (\text{A2.25})$$

(de seguir la pauta estándar, el término de la izquierda debería estar multiplicado por 10^3).

A2.2.1 Aplicación a sistemas micelares

A concentraciones inferiores a la cmc tenemos iones y contraiones a concentración m y podemos escribir

$$u = u_0 + \frac{u_0}{2} \left[2\rho_0 (v_{\phi_m} + v_{\phi_c}) - \frac{\rho_0}{\kappa_{S_0}} (\kappa_{\phi_m} v_{\phi_m} + \beta_{\phi_c} v_{\phi_c}) - (M_m + M_c) \right] m \quad m < m_{cmc} \quad (\text{A2.26})$$

Recordando las definiciones de las compresibilidades molares aparentes, también podemos expresar la anterior ecuación como

$$u = u_0 + \frac{u_0}{2} \left[2\rho_0 (v_{\phi_m} + v_{\phi_c}) - \frac{\rho_0}{\kappa_{S_0}} \left(\frac{\partial (v_{\phi_f} + v_{\phi_c})}{\partial P} \right)_S - (M_m + M_c) \right] m \quad m < m_{cmc} \quad (\text{A2.27})$$

que puede simplificarse también como:

$$2 \frac{u - u_0}{u_0} = \left[2\rho_0 v_{\phi_s}^{mon} - \rho_0 v_{\phi_s}^{mon} \frac{\kappa_{S_{\phi_s}}^{mon}}{\kappa_{S_0}} - M_s \right] m \quad m < m_{cmc} \quad (\text{A2.28})$$

y a concentraciones superiores a la cmc, tendremos los dos términos clásicos; el anterior a concentración igual a la cmc, y el correspondiente a las micelas parcialmente

Apéndice 2

ionizadas que surgen con la cmc, más los contraiones que no quedan adheridos a la micela y causan su ionización. Esto es,

$$u = u_0 + \frac{u_0}{2} \left[2\rho_0 \left(v_{\phi_m} + v_{\phi_c} \right) - \frac{\rho_0}{\kappa_{S_0}} \left(\beta_{\phi_m} v_{\phi_m} + \beta_{\phi_c} v_{\phi_c} \right) - (M_m + M_c) \right] m_{cmc} +$$

$$\frac{u_0}{2} \left[\left(2 - \frac{\kappa_{\phi_{mic}}}{\kappa_{S_0}} \right) v_{\phi_{mic}} \rho_0 - M_{mic} \right] \frac{m - m_{cmc}}{N_{ag}} + \frac{u_0}{2} \left[\left(2 - \frac{\kappa_{\phi_c}}{\kappa_{S_0}} \right) v_{\phi_c} \rho_0 - M_c \right] \frac{\beta(m - m_{cmc})}{N_{ag}} m_{>m_{cmc}}$$

(A2.29)

Reagrupando en m_{cmc} y m ,

$$2 \frac{u - u_0}{u_0} = \left\{ 2\rho_0 (v_{\phi_m} + v_{\phi_c}) - \frac{\rho_0}{\kappa_{S_0}} (\kappa_{S_{\phi_m}} v_{\phi_m} + \kappa_{S_{\phi_c}} v_{\phi_c}) - (M_m + M_c) - \left[\left(2 - \frac{\kappa_{S_{\phi_{mic}}}}{\kappa_{S_0}} \right) v_{\phi_{mic}} \rho_0 - M_m \right] \frac{1}{N_{ag}} \right\} m_{cmc}$$

$$+ \left\{ - \left[\left(2 - \frac{\kappa_{\phi_c}}{\kappa_{S_0}} \right) v_{\phi_c} \rho_0 - M_c \right] \beta \right.$$

$$\left. + \left[\left(2 - \frac{\kappa_{\phi_{mic}}}{\kappa_{S_0}} \right) v_{\phi_{mic}} \rho_0 - M_{mic} \right] \frac{1}{N_{ag}} + \left[\left(2 - \frac{\kappa_{\phi_c}}{\kappa_{S_0}} \right) v_{\phi_c} \rho_0 - M_c \right] \beta \right\} m$$

(A2.30)

En el término que precede a m_{cmc} , de acuerdo con Ec. (15), las masas moleculares se cancelan, ρ_0 puede tenerse como factor común, y reagrupando,

$$2 \frac{u - u_0}{u_0} = \left\{ 2(v_{\phi_f} + v_{\phi_c}) - \frac{1}{\kappa_{S_0}} (\kappa_{\phi_m} v_{\phi_m} + \kappa_{\phi_c} v_{\phi_c}) - \left(2 - \frac{\kappa_{\phi_{mic}}}{\kappa_{S_0}} \right) v_{\phi_{mic}} \frac{1}{N_{ag}} - \left(2 - \frac{\kappa_{\phi_c}}{\kappa_{S_0}} \right) v_{\phi_c} \beta \right\} m_{cmc}$$

$$+ \left\{ \left(2 - \frac{\kappa_{\phi_{mic}}}{\kappa_{S_0}} \right) v_{\phi_{mic}} \rho_0 \frac{1}{N_{ag}} + \left(2 - \frac{\kappa_{\phi_c}}{\kappa_{S_0}} \right) v_{\phi_c} \rho_0 \beta - \left(\frac{M_{mic}}{N_{ag}} + M_c \beta \right) \right\} m$$

(A2.31)

Observando que el último paréntesis, el que incluye masas moleculares, puede expresarse como $M_m + M_c$, rompiendo además los paréntesis (iguales en ambos términos antes y después de la cmc) que tienen el cociente de compresibilidades,

Apéndice 2

$$2 \frac{u-u_0}{u_0} = \rho_0 \left\{ 2(v_{\phi_m} + v_{\phi_c}) - \frac{1}{\kappa_{S_0}} (\kappa_{S_{\phi_m}} v_{\phi_m} + \kappa_{S_{\phi_c}} v_{\phi_c}) - 2v_{\phi_{mic}} \frac{1}{N_{ag}} - 2v_{\phi_c} \beta + \frac{\kappa_{S_{\phi_{mic}}} v_{\phi_{mic}}}{\kappa_{S_0} N_{ag}} + \frac{\kappa_{S_{\phi_c}} v_{\phi_c} \beta}{\kappa_{S_0}} \right\} m_{cmc} \quad (A2.32)$$

$$+ \left\{ 2v_{\phi_{mic}} \rho_0 \frac{1}{N_{ag}} + 2v_{\phi_c} \rho_0 \beta - (M_m + M_c) + \frac{\kappa_{S_{\phi_{mic}}} v_{\phi_{mic}} \rho_0}{\kappa_{S_0}} \frac{1}{N_{ag}} + \frac{\kappa_{S_{\phi_c}} v_{\phi_c} \rho_0 \beta}{\kappa_{S_0}} \right\} m \quad m > m_{cmc}$$

o, por último, atendiendo a la definición de compresibilidades, también puede expresarse como

$$2 \frac{u-u_0}{u_0} = \rho_0 \left[2(v_{\phi_m} + v_{\phi_c}) + \frac{1}{\kappa_{S_0}} \left(\frac{\partial(v_{\phi_m} + v_{\phi_c})}{\partial P} \right)_S - 2v_{\phi_c} \beta - \frac{\beta}{\kappa_{S_0}} \left(\frac{\partial v_{\phi_c}}{\partial P} \right)_S - \frac{2v_{\phi_{mic}}}{N_{ag}} - \frac{1}{\kappa_{S_0} N_{ag}} \left(\frac{\partial v_{\phi_{mic}}}{\partial P} \right)_S \right] m_{cmc}$$

$$+ \left[2v_{\phi_c} \rho_0 \beta + \frac{\rho_0 \beta}{\kappa_{S_0}} \left(\frac{\partial v_{\phi_c}}{\partial P} \right)_S + \frac{2v_{\phi_{mic}} \rho_0}{N_{ag}} + \frac{\rho_0}{\kappa_{S_0} N_{ag}} \left(\frac{\partial v_{\phi_{mic}}}{\partial P} \right)_S - (M_m + M_c) \right] m \quad m > m_{cmc} \quad (A2.33)$$

cualquiera de las dos expresiones reflejan la dependencia de la velocidad del sonido con la molalidad de la disolución en un sistema micelar. De nuevo si los volúmenes molares aparentes no dependen fuertemente de ni de la concentración, ni de la presión, caben esperar relaciones de tipo lineal.

Llamando $v_{\phi_m} + v_{\phi_c} = v_{\phi_s}^{mon}$, y

$$\frac{v_{\phi_{mic}}}{N_{ag}} + \kappa_S v_{\phi_c} = v_{\phi_c}^{mic}, \quad (A2.34)$$

volumen molar aparente del tensioactivo en la micela, que incluye al ión y a la parte proporcional del contraión, y recordando la definición de β_s ,

$$2 \frac{u-u_0}{u_0} = \rho_0 \left[2v_{\phi_s}^{mon} - 2v_{\phi_s}^{mic} + v_{\phi_s}^{mon} \frac{\kappa_{S_{\phi_s}}^{mon}}{\kappa_{S_0}} - v_{\phi_s}^{mic} \frac{\kappa_{S_{\phi_s}}^{mic}}{\kappa_{S_0}} \right] m_{cmc} + \frac{1}{2} \left[2\rho_0 v_{\phi_s}^{mic} + \rho_0 v_{\phi_s}^{mic} \frac{\kappa_{S_{\phi_s}}^{mic}}{\kappa_{S_0}} - M_s \right] m \quad m > m_{cmc} \quad (A2.35)$$

Apéndice 2

De nuevo, si las magnitudes involucradas en los paréntesis dependen débilmente de la concentración, la dependencia de u con m es de tipo lineal, tal como se observa en los resultados experimentales. Realizado el ajuste y llamando a a la ordenada en el origen y b a la pendiente,

$$\frac{a}{m_{cmc}} + b = \rho_0 v_{\phi_s}^{mon} + \frac{\rho_0 v_{\phi_s}^{mon}}{2} \frac{\kappa_{S_{\phi_s}}^{mon}}{\kappa_{S_0}} - M_s \quad (36)$$

de donde, conocidos ya los volúmenes molares aparentes, podemos obtener el valor de la compresibilidad molar aparente del tensioactivo en forma de monómero. Conocido éste, del valor de la pendiente b puede obtenerse la compresibilidad correspondiente a la forma micelar.